

TARTU ÜLIKOOI  
TOIMETISED

---

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

---

908

PREPARATION AND INVESTIGATION  
OF THIN SOLID FILMS

Proceedings on Electroluminescence

XVIII

TARTU  1990

---

KONTROLLKOPPLAR

TARTU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ТАРТУСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS  
Alustatud 1893.a. VIHK 908 ВЫПУСК Основаны в 1893.г.

## PREPARATION AND INVESTIGATION OF THIN SOLID FILMS

Proceedings on Electroluminescence

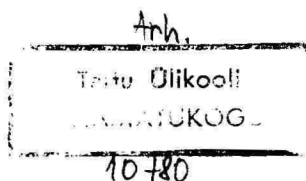
XVIII

TARTU 1990



Toimetuskolleegium: L. Pung (esimees),  
A. Aidla, T. Uustare.

Vastutav toimetaja: J. Kaasik.



Ученые записки Тартуского университета.

Выпуск 908.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНЕК.

Труды по электролюминесценции XVIII.

На английском и русском языках.

Резюме на русском и английском языках.

Тартуский университет.

ЭР, 202400, г.Тарту, ул.Оликооли, 18.

Ответственный редактор Я. Каасик.

Подписано к печати 10.12.1990.

Формат 60х90/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Учетно-издательских листов 5,85. Печатных листов 6,75.

Тираж 260.

Заказ № 859.

Цена 1 руб. 80 коп.

Типография ТУ, ЭР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.

# CONTENTS СОДЕРЖАНИЕ

## ATOMIC LAYER EPITAXY

J. Aarik .....	5
ПОСЛОЙНАЯ АТОМНАЯ ЭПИТАКСИЯ. Резюме	
Я. Аарик .....	33

## ON ONE MODEL OF THE ELECTRON BEAM EVAPORATION

J.Lembra, L.Selliov .....	34
ОБ ОДНОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ. Резюме	
Ю.Лембра, Л.Селлиов .....	38

## ON THE DISTRIBUTION OF THE THICKNESS OF THE LAYER IN VACUUM DEPOSITION FROM THE SMALL AREA COSINE SOURCE INCLINED TO THE SUBSTRATE

J.Lembra, L.Selliov .....	39
О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПРИ ВАКУУМНОМ НАНЕСЕНИИ ИЗ НАКЛОННОГО КОСИНУСНОГО ИСТОЧНИКА С МАЛОЙ ПЛОЩАДЬЮ	
Резюме	
Ю.Лембра, Л.Селлиов .....	46

## ON THE MECHANISM OF FILM FORMATION BY ALE FROM COMPOUND SOURCES (I)

J.Aarik .....	47
О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ ПРИ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (I). Резюме	
Я.Аарик .....	54

## ON THE MECHANISM OF FILM FORMATION BY ALE FROM COMPOUND SOURCES (II).

J.Aarik, A.Aidla, A.Jaek, A.-A.Kiisler .....	55
О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ ПРИ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (II). Резюме	
Я. Аарик, А, Айдла, А. Яэк, А.-А. Кийслер .....	63

# PROPERTIES OF AMORPHOUS $Al_2O_3$ FILMS GROWN BY ALE.

J. Aarik, A. Aidla, A. Jaak, A.-A. Kiisler,

A.-A. Tammik .....64

## СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $Al_2O_3$ ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ.

### Резюме

Я. Аарик, А. Айдла, А. Яэк, А.-А. Кийслер,

А.-А. Таммик .....74

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ТОЛЩИНЫ АКТИВНОГО СЛОЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРОВ

В.П. Васильченко, Л.Л. Матисен, А.К. Каск .....75

## THE CHOISE OF ACTIVE LAYER OPTIMUM THICKNESS IN THIN- FILM ELECTROLUMINESCENT DEVICES. Summary

V.Vasilchenko, L.Matisen, A.Kask .....78

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА ТУЛИЯ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

В.Е. Родионов, М.Я. Рахлин, А.А. Золотовский .....79

## ON LUMINESCENCE OF A THULIN ION IN ZINC SULPHIDE.

### Summary

V. Rodionov, M.Rahlin, A.Zolotovskii .....94

## ПОЛУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ $Ga_2O_3$ ХИМИЧЕСКИМ ПИРОЛИ- ТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.П. Васильченко, М.Я. Рахлин, В.Е. Родионов,

Т.Г. Соколова .....95

## DEPOSITION OF DIELECTRIC LAYERS OF $Ga_2O_3$ BY CHEMICAL METHOD, AND THEIR ELECTRICAL PROPERTIES. Summary

V.Vasilchenko, M.Rahlin, V.Rodionov, T.Sokolova .....100

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВНЕЗАПНЫХ ОТКАЗОВ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ИНДИКАТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МО- ДЕЛИРОВАНИЯ ПРОБОЯ ЕГО СТРУКТУРЫ

А.И. Вольневич, В.В. Новиков, В.Е. Родионов,

Ю.С. Тимошенко .....101

## PREDICTION OF UNEXPECTED FAILURES IN THIN FILM ELECTRO- LUMINESCENT DISPLAY MODELING. Summary

A.Volnievich, V.Novikov, V.Rodionov,

Yu.Timoshenko .....108

## ATOMIC LAYER EPITAXY

J. Aarik

Current trends in atomic layer epitaxy (ALE) are reviewed. Alternative models of film formation from elemental and compound sources being under discussion are referred. The description of equipment used for ALE and list of materials grown by ALE as well as materials perspective for ALE is presented.

### I Introduction

The further improvement in optoelectronic, micro-electronic and optical thin film devices significantly depends on the increase of the material quality and, in many cases, on the decrease of film thickness. Low dimensional solid films, superlattices and superalloys are under investigation as the possible candidates for the active layers of these devices.

Numerous epitaxial techniques have been developed for the growth of thin dielectric and semiconductor films. Most of them are based on the simultaneous exposition of the substrate to all source materials necessary for the formation of the epitaxial layer. Atomic layer epitaxy developed by Aleskovski's group [1-16] and later by Suntola et al. [17-19] is an alternative to these methods. The general difference of ALE from other (conventional) techniques is the successive exposition of solid surface to the source materials. As the result of every exposition step and following dead time a mono-atomic layer is formed on the surface. In principle ALE is a digital deposition process in which the thickness of epitaxial layer is determined by the number of exposition steps. Thus the process control with the accuracy of one monolayer can be easily realized. The advantage



in the process control is the reason of increasing interest in ALE in last years. It should be noted that the ALE mode has been realized by means of molecular beam epitaxy and chemical vapor deposition as well as liquid phase deposition. Hence ALE is not alternative to these techniques themselves, but to their conventional modification.

## II Film growth by ALE

The basic requirement for realization of ALE is the self-regulation of the adsorption process so that as maximum only one monolayer of a constituent element remains on the surface of a solid after its exposition to the corresponding source material. Hence as minimum two different source materials have to be used for the synthesis of the film with thickness exceeding one monolayer<sup>1</sup>. However, elemental as well as compound films can be grown by ALE using suitable source materials.

The self-regulation of adsorption is possible when the next conditions are simultaneously fulfilled at the growth temperature:

(a) as minimum one of the constituent elements forms stable bonds with the surface sites of the substrate;

(b) constituent element present in the corresponding source material forms stable bonds with the surface processed by another source material;

(c) source material does not form stable bonds with the surface covered by the monomolecular layer of this source material or its constituent;

(d) vapour pressure (or solubility in the case of liquid carrier) of source materials is high enough to

---

<sup>1</sup> In some cases stepwise change of growth conditions arousing the decomposition of adsorbed source material can be used instead of one source material [102-103].

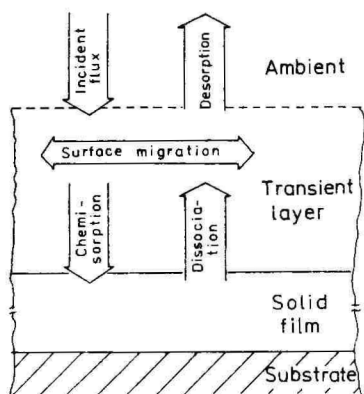


Fig.1. Schematic illustration of surface processes in ALE.

remove the excess source materials from the surface of the film.

Elemental as well as compound materials can be used in the ALE process.

Using the elemental source materials II-VI compounds have been successfully grown by ALE in modified MBE equipment [18, 20-32]. The growth process has been studied experimentally [25, 30, 33-36] as well as theoretically [34-35, 37-39]. However, there is no simple model describing completely all the processes taking part during the ALE cycle. Adsorption of impinging particles, formation of weakly binded transition layer, surface migration, exchange of particles between the solid surface and transition layer, and desorption from transition layer and solid surface (Fig. 1) are the processes that must be considered. Depending on the growth conditions some of these processes can be neglected. At high temperatures and low intensities of constituent element fluxes, when the averaged lifetime of particles in weakly binded physisorbed state is less than the time necessary for the diffusion to the nearest unoccupied surface site, the influence of transition layer is negligible and the model described in [35, 37] can be applied. According to this model the number of

monolayers of binary AB grown from elemental sources A and B can be expressed [37] as

$$dQ_i/dt = \bar{\nu}_i(1 - \Theta_i) - \lambda_i \Theta_i,$$

where  $\bar{\nu}_i = k_i J_i / N$ ,  $\lambda_i = 1/\tau_i$  and  $i = A, B$ .

$\Theta_i$ ,  $k_i$ ,  $\tau_i$  and  $J_i$  are the surface coverage, sticking probability, desorption time constant and incident flux intensity of element  $i$ , respectively.  $N$  is the surface concentration of particles in a monolayer.

Provided that the growth begins from the formation of A-type atomic layer and the film is stoichiometric we have:

$$\begin{aligned}\Theta_A + \Theta_B &= 1, \\ Q_A - Q_B &= \Theta_A.\end{aligned}$$

Assuming that the flux intensities are constant in the integration range the solution of equations above gives:

$$\begin{aligned}Q_i(t) &= Q_i(0) + t_0(\bar{\nu}_A \bar{\nu}_B - \lambda_A \lambda_B)t - \\ &- Ct_0(\bar{\nu}_i + \lambda_i)(1 - \exp(-t/t_0)),\end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned}t_0 &= \bar{\nu}_A + \bar{\nu}_B + \lambda_A + \lambda_B, \\ C &= \Theta_A(0) - (\bar{\nu}_A + \lambda_B)t_0.\end{aligned}$$

To compute the dependence of  $Q_i$  on time the calculations must be successively carried out for the elemental steps of the ALE process using the final state of the last step of calculation as the initial state of the next one.

From the result of these calculations [39] the decreased source material utilization efficiency and growth rate are evident as the characteristic features of ALE compared with the conventional growth techniques. This decrease has a principal character and is the

contribution for the self-regulation of the adsorption process. Excluding the influence of purge time the main reason of the above effect is the decrease of adsorption probability of impinging molecules with the increase of surface coverage. Thus the effect is stronger when the growth per cycle becomes equal to its upper limit. Consequently the growth rate and source material utilization efficiency decrease with increase of the "ideality" of the layer-by-layer growth.

At high intensities of incident fluxes and/or low substrate temperatures a transition layer with significant thickness occurs. As shown in [25, 34, 40] the transition layer has a considerable influence on the growth mechanism. Fast surface migration makes possible the diffusion of weakly binded particles to the free surface sites and thus improves the homogeneity of deposited layer. At the same time, assuming that the diffusion length exceeds the distance between the nearest free surface sites, the surface migration results in the linear dependence of the surface coverage on the exposition time. Therefore the approximation [34]

$$\Theta_i = (J_i t_i^+ - r_i t_i^-) / N_f,$$

where  $N_f$  is the surface density of particles in the monolayer of amorphous deposit of source material and  $r_i$  is the re-evaporation rate of element  $i$ , is valid.  $t_i^+$  and  $t_i^-$  are the exposition and purge times, respectively. Note that the latter model can be successfully applied in the cases when the self-regulation of adsorption is incomplete or does not work i.e. the strength of bonds in grown film is comparable with those in the transition layer or the vapor pressure is too low to remove the excess of source material from the film surface. In this case the mechanism of layer-by-layer deposition can be realized only provided that the dose of each source material is exactly controlled and kept less than one monolayer per cycle. This extra mode of deposition known



as migration enhanced epitaxy (MEE) have been also applied in the technology of III-V compounds [41-44].

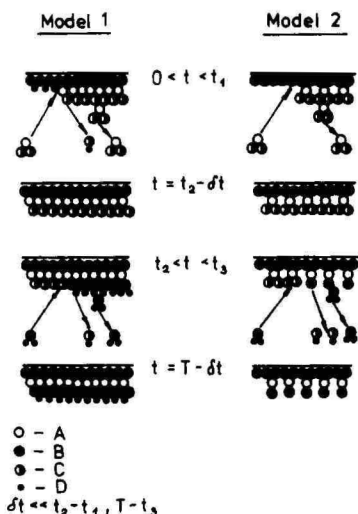
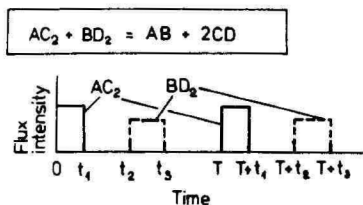


Fig. 2. Film growth by ALE from compound sources. Upper panel: time sequence of growth steps. Lower panel: different models of surface reactions.

The ALE growth of some compounds that is impossible from elemental sources due to the lack of self-regulation of adsorption can be easily accomplished using compound sources. Not only II-VI compounds [45-63] but also III-V compounds [64-85] and oxides [1, 3-8, 14-15, 86-89] have been grown using this modification of ALE. The sequence of the growth steps (Fig. 2) is similar to that used in case of ALE from elemental sources. However, the mechanism of chemisorption is more complica-

ted. Exchange reactions take place during the exposition of solid surface to the source materials. As the result of stepwise surface reactions at least two new materials are formed. One of them is the growing solid film and the other(s) is (are) a (some) combination(s) of "excess" constituents of source materials.

The side products can be removed from the solid surface provided that the vapour pressure (or solubility in the case of liquid carrier) of them is sufficiently higher than that of the growing material. In the case of III-V compounds optical irradiation has been used for the stimulation of the surface reactions and the excess material desorption [64-65, 70-77].

Different models describing the ALE growth from compound sources have been proposed. According to the first one, exchange reactions [1-16] and/or decomposition of source material [76, 90] take place during every exposition step removing a fraction of excess constituents of incident particles immediately and the remaining part during the exposition of the surface to the alternative source material. According to the second model [91, 92] one of the source materials chemisorbs without any exchange reactions. The excess constituents of source materials are removed completely in the result of the exchange reactions taking place during the exposition of the film to the alternative source material. The validity of these models for different films and sources have been discussed in [93].

It should be noted that the increase of layer thickness per complete ALE cycle should always be less than one (double) layer. Two different causes for this effect can be pointed out. The first is the desorption of constituent elements from the solid phase. As demonstrated in [37] the dynamical equilibrium between an incident flux and the corresponding sublattice of solid can be achieved only during the transition time of adsorption process. There is no equilibrium in the stationary conditions provided that the ALE conditions are

fulfilled. Consequently the top monolayer, even completely filled at the beginning of the exposition to the alternative source material, becomes incomplete during this exposition step.

It is obvious that the effect described above depends on the exposition and purge times. In the case of ALE from compound sources an additional effect independent on these times be taken into account.

Theoretical considerations show that during the exposition of a solid surface to the compound source some surface sites can be blocked by the excess constituents of incident molecules. This effect depends on the size and configuration of molecules and is stronger when the exchange reactions do not take place during the adsorption of source material with greater ion radius of excess constituents. For example in the case of ZnS grown from  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  no exchange reaction is taking place during the exposition of  $\text{H}_2\text{S}$  processed surface to the  $\text{ZnCl}_2$  flux [91, 92]. Correspondingly the growth rate have been estimated to be equal to 0.5 or 0.33 monolayer per cycle [92] depending upon the surface configuration. Similarly, a sequence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers including two monolayers of Al have been shown to grow from  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  during four complete ALE cycles [88]. Thus the respective growth rate is 0.5 monolayer per cycle. In the case of  $\text{TiO}_2$  the growth rate of about 0.2 monolayer per cycle have been measured when  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  as the source materials were used [86].

However, the blocking of surface sites by excess constituents of impinging molecules is not the only reason of incomplete filling of surface monolayer in the case of the surface exposition to the sufficient dose of source material. As shown in [33] a stable surface coverage independent on the incident dose equals to 0.33 for elemental Cd on the (111) B surface and 0.72 for Te on the (111) A surface of CdTe. Similarly growth rate equal to 0.33 monolayer per cycle has been measured for ZnSe grown from elemental Zn and Se [36]. Unfortunately no

simple explanations of these results exists.

Therefore the further studies are of interest. On the other hand ALE seems to be a powerful method for investigation of adsorption and desorption processes and surface migration.

### III Equipment for ALE growth

Equipment used for ALE can be divided into two types depending on the mode of commutation of the exposition to the alternative source material flows.

In the equipment of the first type the substrate is fixed and the source material flows directed onto the substrate are alternatively switched on and off (Fig. 3 and 4). The exposition steps are separated by the purge times necessary for the removing of excess materials and reaction products.

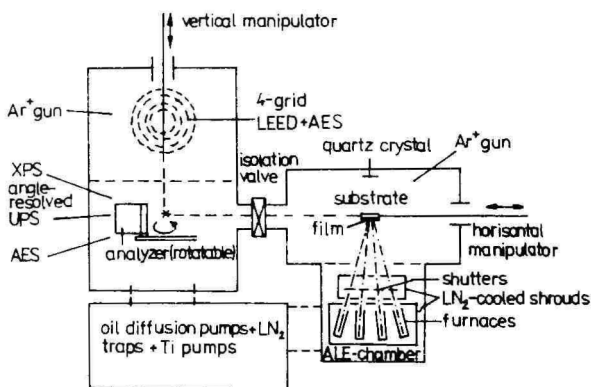


Fig. 3. Layout of an ultrahigh vacuum reactor chamber for ALE growth by evaporating from Knudsen-type effusion cells or by surface exchange reactions of gases from vapour sources, built on a multitechnique electron spectrometer for "in situ" characterization of films [22].



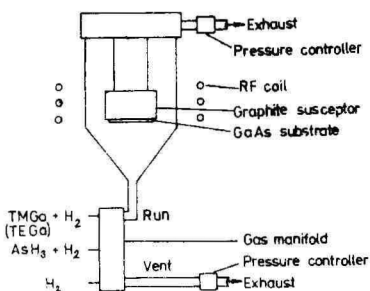


Fig. 4. Schematic diagram of the growth system with the pressure-balanced vent-and-run-type gas manifold [82].

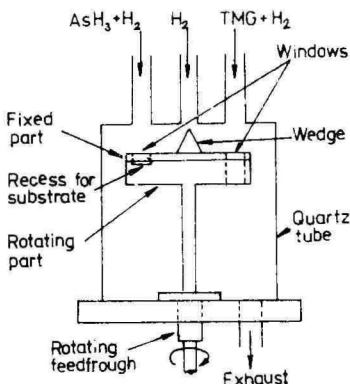


Fig. 5. Schematic diagram of the growth chamber with the rotatable susceptor [68].

In the equipment of the second type (Fig. 5 and 6) continuous flows of precursors are separated spatially and the substrate is moving from one flow into another. The flows are separated by the ambient where no source materials are present. During the transfer the substrate stays in this neutral ambient as long as necessary for the removing of the excess source material and the excess reaction products.

Both types of equipment have been successfully used in the case of vapor phase ALE, while the first type dominates in the case of ALE from molecular beams. To

the best of the authors knowledge, only the equipment of the second type have been used for ALE from liquid sources [61, 63].

Reliable separation of source material flows is the main requirement for the ALE system design. Minimal deviations from this demand can disturb the layer-by-layer mode of deposition. To avoid this problem high evacuation speed of excess source materials and reaction products from the reaction zone and elimination of source material transference between active zones are required for the equipment of the first and the second type respectively.

Turning on and off of the source material flows, desorption of excess source material and removing of excess source material and reaction products from the reaction zone are the processes limiting the growth rate. The durations of the first and the third process listed above are mainly dependent on the reactor design while the duration of the second one depends mostly on the growth conditions. For the vapor phase ALE equipment the commutation systems with the gas exchange time as low as 0.1 s have been worked out [82]. In the molecular beam ALE systems fast switching of incident fluxes can be accomplished using magnetically activated shutters [36] and liquid nitrogen cooled shrouds surrounding the evaporation cells (Fig. 3).

The problems connected with the switching the inci-

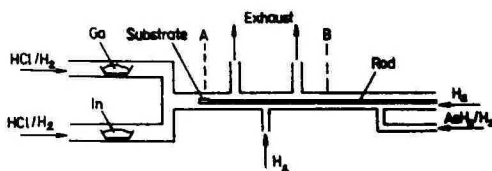


Fig. 6. Schematic view of the growth system with the transferable susceptor [80]. The substrate is exposed alternatively to the  $\text{CaCl}/\text{InCl}$  and arsine streams by moving its position between A and B.

dent flows can be overcome by using the equipment of the second type. However, additional problems arise, because the velocity of substrate transfer is usually limited.

In the systems with rotating susceptor the cycle times in the range of 2.6-10 s [67-68] have been realized while in the system with linear motion of the substrate the cycle times of 10-34 s have been used [80].

To improve the removing of excess materials from the growth zone low pressure reactors and vacuum systems with increased pumping speed are conventional. However by Hunter and Kitai an atmospheric pressure ALE equipment has been designed for ZnS growth from the combination of metalorganic and hydride sources [59].

In spite of all efforts the growth rates exceeding 0.3  $\mu\text{m/h}$  are not typical for ALE. Therefore the throughput of equipment can be increased only by the simultaneous deposition onto the large number of substrates. This method can be successfully applied for the growth of undoped films because the self-regulated deposition provides the thickness uniformity. The situation is different when doped films have to be grown. In the case of conventional doping the solid surface cannot be saturated by the dopant or by the respective precursor. Thus the doping level is not self-regulated resulting in the ununiform doping in the case of ununiform incident flux. As a possible solution for this problem atomic layer doping instead of conventional one could be used.

#### IV Properties of materials grown by ALE

Materials grown by ALE, the respective source materials and growth temperatures are listed in Tables 1 and 2. As one can see, II-VI and III-V compounds, oxides as well as elemental solids have been successfully grown from different source materials.

Historically the first experiments on ALE were carried out with oxides [1-16]. In the early eighties the materials of the greatest interest were II-VI com-

Table 1. II-VI compounds grown by ALE

Film material	Source material	Growth temperature, °C	References
ZnO	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$	290-360	48
CaS	Ca-2,2,6,6-tetramethyl-3,5 heptanedionat, $\text{H}_2\text{S}$	450	60
ZnS	Zn, S	300-400	17,28-29
ZnS	$\text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{S}$	375-530	45-46,49, 52-54
ZnS	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2, \text{H}_2\text{S}$	25-500	59
ZnS	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{S}$	250-400	47-54
ZnS	$\text{ZnSO}_4, \text{Na}_2\text{S}$	20-27	61-63
ZnS	$\text{ZnCl}_2, \text{Na}_2\text{S}$	20	61
SrS	Sr-2,2,6,6-tetramethyl-3,5 heptanedionat, $\text{H}_2\text{S}$	450	60
CdS	$\text{CdSO}_4, \text{Na}_2\text{S}$	20-27	61
CdS	$\text{CdCl}_2, \text{Na}_2\text{S}$	20	61
CdS	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, \text{Na}_2\text{S}$	27	62-63
BaS	Ba-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat, $\text{H}_2\text{S}$	450	60
$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$	$\text{ZnSO}_4, \text{CdSO}_4, \text{Na}_2\text{S}$	20	61
$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$	$\text{ZnCl}_2, \text{CdCl}_2, \text{Na}_2\text{S}$	20	61
$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, \text{ZnSO}_4, \text{Na}_2\text{S}$	27	62-63
ZnSe	Zn, Se	250-375	26,30,32, 35-36
ZnSe	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{H}_2\text{Se}$	27	58
CdSe	$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2, \text{H}_2\text{Se}$	27	58
ZnTe	Zn, $\text{Te}_2$	200-400	18,28,32,35
CdTe	Cd, $\text{Te}_2$	117-280	20,22,24-25
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	Cd, Mn, $\text{Te}_2$	267	21,23



Table 2. III-V compounds and oxides grown by ALE

Film material	Source material	Growth temperature, °C	References
GaN	Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	-	85
AlAs	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	445-500	79
AlAs	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	350	74,77
GaAs	GaCl <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	390-600	66,84
GaAs	Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	300-630	64-65,67-76, 78-79,81-82
GaAs	Ga(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	350-380	70-71,73-75, 82
Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As	Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	445-500	79
InP	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub>	340	101
InAs	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	340	100
InAs	InCl <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	-	84
InAs	In(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	480	69,83
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As	InCl <sub>3</sub> , GaCl <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	550	80
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As	Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , In(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub>	480	99
SiO <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	180-500	7,14-15,87
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	180-247	5,3,14-16, 86-87
GeO <sub>2</sub>	GeCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	180	6
SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	180	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	100-800	88-89
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaCl <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O	-	45
Ge	Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	320	102
Si	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	825-930	103
Si	SiHCl <sub>3</sub> , H <sub>2</sub>	825-939	103

pounds, particularly ZnS, used as the active layer of electroluminescent devices. The investigations of the last years are concentrated on III-V compounds because

these materials have current applications in microelectronic and optoelectronic devices.

Investigation of ALE-grown films shows some obvious advantages of this technique even if the effects connected with the better control of the film thickness and geometry are not taken into account. Improved orientation [46], increased size of crystallites [47,50] and higher density of material [54] in polycrystal electroluminescent (EL) II-VI films caused the increase of brightness and lifetime of EL devices [94-98]. Uniform growth of ultrathin layers on the sidewalls of profiled substrates observed in [81] has a great importance for microelectronic applications.

Optical properties of ALE-grown films investigated by ellipsometry [52-53, 88] and optical absorption [89] are comparable with those of monocrystal samples.

As shown in [89] the etching rate of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by ALE is significantly less than that of the layers grown by plasma stimulated MOCVD [98] and more than an order of magnitude less than that of the layers grown by conventional chloride CVD.

At the same time comparison of diode lasers with active layers grown by ALE and conventional MOCVD demonstrates some advantage of the latter [78]. Increased level of unintentional doping during the ALE growth as a possible reason of this result can be proposed. It is clear that the decreased growth rate in the ALE mode results in longer exposition to the contaminants present in the reaction chamber. However, electron concentration as low as  $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  and mobilities as high as  $80000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  at 77K have been achieved in GaAs films grown by ALE from TMGa and  $\text{AsH}_3$  sources [82].

#### V Further development in ALE

Two different ways are available for the further development of ALE. The first possibility is to apply the technique for the fabrication of electronic and

optoelectronic devices on the basis of well-studied materials like III-V compounds and II-VI compounds.

An alternate way is to broaden ALE to the new materials and principally new applications. In this context it is interesting to note that ALE seems to be the only method for the reproducible growth of new type of materials - superalloys [99]. However, the advantages of superalloys are still not clear and this application is of scientific importance only.

Taking into account the low growth rate but high reproducibility and uniformity of layer thickness independent on the substrate geometry the deposition of optical coatings should be a perspective application of ALE. Thus the efforts have to be taken for the development of the deposition technique of suitable materials.

Some possible materials, respective source materials for the ALE growth and minimum temperatures of self-regulation of adsorption are listed in Table 3.

As one can see in spite of the existence of conveniently handled source materials wide range of wellknown materials has not been proved until now. It should be noted that the list does not pretend to be complete. However, it demonstrates that nitrides and IV-VI compounds as well as elemental carbon can be grown under ALE conditions<sup>2</sup>

## VI Conclusions

ALE has been proved to be a suitable technique for the growth of large area high quality amorphous, polycrystal and monocrystal films. Currently Ge, Si, oxides and III-V compounds as well as most of II-VI compounds have been grown by this method. Elemental materials, chlorides, metalorganic compounds and hydrides are the

-----  
<sup>2</sup> Recently Leskelä [104] and Aleskevsky and Drozd [105] reported about fabrication of PbS and C films.

Table 3. Possible materials for ALE and minimum temperatures of self-regulated adsorption ( $T_{\min}$ )

Film material	Source materials	$T_{\min}, ^\circ\text{C}$
MnS	$\text{MnCl}_2, \text{H}_2\text{S}$	840
PbS	$\text{PbCl}_2, \text{H}_2\text{S}$	650
BeO	$\text{BeCl}_2, \text{H}_2\text{O}$	350
CdO	$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$	20
	$\text{CdCl}_2, \text{H}_2\text{O}$	650
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3, \text{H}_2\text{O}$	20
	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{H}_2\text{O}$	20
	$\text{GaCl}_3, \text{H}_2\text{O}$	20
FeO	$\text{FeCl}_2, \text{H}_2\text{O}$	680
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeCl}_3, \text{H}_2\text{O}$	230
MnO	$\text{MnCl}_2, \text{H}_2\text{O}$	840
PbO	$\text{PbCl}_2, \text{H}_2\text{O}$	650
AlN	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3, \text{NH}_3$	20
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{NH}_3$	90
	$\text{AlCl}_3, \text{NH}_3$	120
InN	$\text{In}(\text{CH}_3)_3, \text{NH}_3$	
	$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{NH}_3$	
TiN	$\text{TiCl}_3, \text{NH}_3$	590
C	$\text{CCl}_4, \text{CH}_4$	20

sources successfully used for the ALE growth.

Different models for describing ALE processes have been proposed. However, no common understanding exists about the processes taking place in the case of different growth conditions and source materials. Hence the further investigations in this field are desirable.

To exploit the advantages of ALE the problems connected with the uniform doping of epitaxial layers must be resolved. At the same time ALE supplies an unique opportunity for the growth of ordered solid solutions and for the atomic layer doping of thin films.

## References

1. Кольцов С.И., Кузнецова Г.Н., Алесковский В.Б. Изучение стехиометрии продуктов реакции трихлорсилана с функциональными группами поликремнекислоты. - *Ж. прикл. химии*, 1967, т. 40, No. 12, с. 2774-2777.
2. Кольцов С.И., Волкова А.Н., Алесковский В.Б. Взаимодействие  $PCl_3$  с продуктами молекулярной сорбции хлоридов металлов на фосфоросодержащем кремнезем. - *Ж. прикл. химии*, 1969, т. 42, No. 1, с. 73-77.
3. Кольцов С.И. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем. - *Ж. прикл. химии*, 1969, т. 42, No. 5, с. 1023-1028.
4. Кольцов С.И., Волкова А.Н., Алесковский В.Б. Получение и исследование химического состава, продуктов последовательной хемисорбции хлоридов титана и фосфора на поверхности силикагеля. - *Ж. прикл. химии*, 1969, т. 42, No. 5, с. 1028-1034.
5. Кольцов С.И., Свешникова Г.В., Алесковский В.Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с кремнием. - *Изв. вузов. Хим. и хим. техн.*, 1969, т. 12, No. 5, с. 562-564.
6. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого германия с силикагелем. - *Ж. прикл. химии*, 1969, т. 42, No. 9, с. 1950-1956.
7. Свешникова Г.В., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Синтез слоя двуокиси кремния заданной толщины на поверхности кремния методом молекулярного наплавления. - *Ж. прикл. химии*, т. 43, No. 5, с. 1150-1152.
8. Рачковский Р.Р., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого слоя с силикагелем. - *Ж. неорг. химии*, 1970, т. 15, No. 11, с. 3158.
9. Кольцов С.И., Смирнов В.М., Алесковский В.Б. Изучение влияния носителя на свойства катализатора. I. -

- Кинетика и катализ, 1970, т. 11, No. 4, с. 1013-1021.
10. Кольцов С.И., Смирнов В.М., Алесковский В.Б. Изучение влияния носителя на свойства катализатора. II. - Кинетика и катализ, 1973, т. 14, No. 5, с. 1300-1303.
  11. Волкова А.Н., Малыгин А.А., Смирнов В.М., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. О взаимодействии хлористого хрома с силикагелем. - Ж. общей химии, 1972, т. 42, No. 7, с. 1431-1434.
  12. Малыгин А.А., Волкова А.Н., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. О взаимодействии оксихлорида ванадия с кремнеземом. - Ж. общей химии, 1973, т. 43, No. 7, с. 1436-1440.
  13. Смирнов Е.П., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Изучение взаимодействия паров воды с хлорсодержащим микрокристаллическим углеродом. - Ж. общей химии, 1974, т. 44, No. 5, с. 961-967.
  14. Алесковский В.Б. О химии и технологии твердых веществ. - Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, No. 10, с. 2145-2157.
  15. Алесковский В.Б. Химическая сборка материалов. - Вестник АН СССР, 1975, No. 6, с. 48-52.
  16. Кольцов С.И., Дрозд В.Е., Редрова Т.А., Алесковский В.Б. Исследование структуры титаноксидных слоев синтезированных методом молекулярного наслаивания на поверхности монокристаллических подложек. - Доклады АН СССР, 1977, т. 235, No. 5, с. 1090-1092.
  17. Suntola T., Antson J., Pakkala A., Lindfors S. Atomic layer epitaxy for producing EL-thin films. - SID 80 Digest, 1980, pp.108-109.
  18. Ahonen M., Pessa M., Suntola T. A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method. - Thin Solid Films, 1980, vol. 65, No. 3, pp.301-307.
  19. Tanninen V.P., Tuomi T., Typpi M.C. et al. Luminescence and X-ray diffraction studies of AC-electroluminescent ZnS:Mn thin film structures. - Proc. of

- the Eighth Internat. Vacuum Congress, 1980, vol. 1, pp.401-404.
20. Pessa M. Atomic layer epitaxy and characterization of CdTe films grown on CdTe (110) substrates. - J. Appl. Phys., 1983, v. 54, No.10, pp.6047-6050.
  21. Pessa M., Jylhä O. Growth of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  films with  $0 < x < 0,9$  by atomic layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1984, vol. 45, No.6, pp.646-648.
  22. Pessa M., Jylhä O., Herman M.A. Atomic layer epitaxy of CdTe on the polar (111)A and (111)B surfaces of CdTe substrates. - J. Cryst. Growth, 1984, v. 67, No.2, pp.255-260.
  23. Herman M.A., Jylhä O., Pessa M. Atomic layer epitaxy of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  grown on CdTe (111)B substrates. - J. Cryst. Growth, 1984, v. 66, No.2, pp.480-483.
  24. Pessa M., Jylhä O., Huttunen P., Herman M.A. Epitaxial growth and electronic structure of CdTe films. - J. Vac. Sci. Technol., 1984, v. A2, No.2, pp.418-422.
  25. Herman M.A., Vulli M., Pessa M. Surface morphology of CdTe films grown on CdTe (111) substrates by atomic layer epitaxy. - J. Cryst. Growth., 1985, v. 73, No.2, pp.403-406.
  26. Yao T., Takeda T. Growth process in atomic layer epitaxy of Zn chalcogenide single crystalline films on (100) GaAs. - Appl. Phys. Lett., 1986, v. 48, No.2, pp.160-162.
  27. Yao T., Takeda T., Watanuki R. Photoluminescence properties of ZnSe single crystalline films grown by atomic layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1986, v. 48, No.23, pp.1615-1616.
  28. Takeda T., Kurosu T., Lida M., Yao T. Growth of ZnS/ZnTe and ZnSe/ZnTe superlattices by molecular beam epitaxy and atomic layer epitaxy. - Surface Sci., 1986, v. 174, No.1-3, pp.548-549.
  29. Nelson J.G. Epitaxial growth of ZnS and ZnSe on the low index faces of GaAs using atomic layer epitaxy. - J. Vac. Sci. Technol., 1987, v. A5, No.4,

pp.2140-2141.

30. Митников В.А., Ежовский Ю.К. Особенности роста пленок селенида цинка из атомно-молекулярных пучков. - Журнал прикл. химии, 1987, т. 60, No.6, с. 1225-1227.
31. Kolodziejski L.A., Gunshor R.L., Fu Q. et al. Exitonic trapping from atomic layer epitaxial ZnTe within ZnSe(Zn,Mn) Se heterostructures. - Appl. Phys. Lett., 1988, v. 52, No.13, pp.1080-1082.
32. Dosho S., Takemura Y., Kanagai M., Takakashi K. Atomic layer epitaxy of ZnSe-ZnTe strained layer superlattices. - J. Cryst. Growth, 1989, v. 95, No.1-4, pp.580-583.
33. Herman M.A., Jylhä O., Pessa M. Growth mechanism in atomic layer epitaxy (I). - Cryst. Res. Technol., 1986, v. 21, No.7, pp.841-851.
34. Herman M.A., Jylhä O., Pessa M. Growth mechanism in atomic layer epitaxy (II). - Cryst. Res. Technol., 1986, v. 21, No.8, pp.969-974.
35. Yao T., Takeda T. Intensity variations of reflection high-energy electron diffraction during atomic layer epitaxial growth and sublimation of Zn chalcogenides. - J. Cryst. Growth, 1987, v. 81, No.1-4, pp.43-48.
36. Lilja J., Keskinen J., Asonen H., Pessa M. Growth of ZnSe films on GaAs (100) substrates by conventional and pulsed molecular beam epitaxy. - J. Cryst. Growth, 1989, v. 95, No.1-4, pp.522-524.
37. Аарик Я.А. О кинетике образования пленки при послойной атомной эпитаксии. - Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1989, В. 867, с. 89-97.
38. Лембра Ю.Я., Си́мон Х.В. Модель кинетики послойной атомной эпитаксии. - там же, с. 98-107.
39. Aarik J., Lembra J., Siimon H. Comparison of growth kinetics and source material utilisation efficiency in MBE under conventional and ALE conditions. - Third International Symposium of Molecular Beam Epitaxy, Velico Tarnovo, Bulgaria, Oct. 2-7,



1989, (to be published).

40. Juza P., Sitter H., Herman M.A. Experimental test of the transition layer model of atomic layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1988, v. 53, No.15, pp.1396-1398.
41. Horikoshi Y., Kawashima M., Yamaguchi H. Low-temperature growth of GaAs and AlAs-GaAs quantum-well layers by modified molecular beam epitaxy. - Jpn. J. Appl. Phys., 1986, v. 25, No.10, pp.L868-L870.
42. Stolz W., Naganuma M., Norikoshi Y. Initial growth conditions of GaAs on (100) Si grown by migration-enhanced epitaxy. - Jpn. J. Appl. Phys., 1988, v. 27, No.3, pp.L283-L286.
43. Gerard J.M., Marzin J.Y. High quality ultrathin InAs/GaAs quantum wells growth by standard and low-temperature modulated-fluxes molecular beam epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1988, v. 53, No.7, pp.568-570.
44. Yokoyama S., Oogi J., Yui D., Kawabe H. Low-temperature selective growth of GaAs by alternative supplying molecular beam epitaxy. - J. Cryst. Growth, 1989, v. 95, No.1-4, pp.32-34.
45. Pessa M., Mäkelä R., Suntola T. Characterization of surface exchange reactions used to grow compound films. - Appl. Phys. Lett., 1981, v. 38, No.3, pp.131-132.
46. Tanninen V.P. X-ray diffraction studies of aluminium powder and electroluminescent zinc sulphide thin films. - Acta Polytechn. Scand. Appl. Phys. Ser., 1983, No.137, pp.1-33.
47. Oikkonen M., Blomberg M., Tuomi T., Tammenmaa M. Structural characterization of zinc sulfide thin films grown by atomic layer epitaxy from zinc acetate. - VTT Symp., 1984, No.45, pp.197-200.
48. Tammenmaa M., Koskinen T., Hiltunen L., Niinistö L., Leskelä M. Zinc chalcogenide thin films grown by the atomic layer epitaxy technique using zinc acetate as source material. - Thin Solid Films,

- 1985, v. 124, No.2, pp.125-128.
49. Lahtinen J.A., Lu A., Tuomi T. Effect of growth temperature on the electronic energy band and crystal structure of ZnS thin films grown using atomic layer epitaxy. - J. Appl. Phys., 1985, v. 58, No.5, pp.1851-1853.
  50. Oikkonen M., Blomberg M., Tuomi T. X-ray diffraction study of microstructure in ZnS thin films grown from zinc acetate by atomic layer epitaxy. - Thin Solid Films, 1985, v. 124, No.3-4, pp.317-321.
  51. Tammenmaa M., Leskelä M., Koskinen T., Niinistö L. Zinc sulfide thin films doped with rare earth ions. - J. Less. Common Metals, 1986, v. 126, No.1-2, pp.209-214.
  52. Oikkonen M. Ellipsometric studies on zinc sulfide thin films grown by atomic layer epitaxy. - J. Appl. Phys., 1987, v. 62, No.4, pp.1385-1393.
  53. Oikkonen M., Tammenmaa M., Asplund M. Comparison of ZnS thin films grown by atomic layer epitaxy from zinc acetate and zinc chloride: An x-ray diffraction and spectrometric ellipsometric study. - Mat. Res. Bull., 1988, v. 23, No.1, pp.133-142.
  54. Oikkonen M., Tuomi M., Luomajärvi M. Density of ZnS thin films grown by atomic layer epitaxy. - J. Appl. Phys., 1988, v. 63, No.4, pp.1070-1074.
  55. Алесковский В.Б., Дрозд В.Е., Губайдуллин В.И., Романычев А.И. Получение тонких пленок соединений постоянного состава типа  $A^{II}B^{VI}$  методом химической сборки. - Доклады АН СССР, 1986, т. 291, No.1, с. 136-139.
  56. Адамчук В.К., Алесковский В.Б., Дрозд В.Е., Губайдуллин В.И., Федоров А.В., Романычев А.И. Выявление природы твердотельных структур типа сверхрешеток, полученных методом химической сборки. - Доклады АН СССР, 1988, т. 303, No.6, с. 1390-1392.
  57. Романычев А.И., Дрозд В.Е., Алесковский В.Б. Изучение процессов роста пленок сульфидов цинка и кадмия с помощью эллипсометрии и кварцевых пьезорезонансов.

- ных весов. - *Ж. прикл. химии*, 1989, т. 62, No.1, с. 14-17.
58. Губайдуллин В.И., Дрозд В.Е. Исследование адсорбционных процессов на поверхности твердых тел с помощью кварцевых пьезовесов и эллипсометрии. - *Ж. физ. химии*, 1989, т. 63, No.3, с. 798-801.
  59. Hunter A., Kitai A.H. A novel atmospheric pressure technique for the deposition of ZnS by atomic layer epitaxy using dimethylzinc. - *J. Cryst. Growth*, 1988, v. 91, No.1-2, pp.111-118.
  60. Tammenmaa M., Antson H., Asplund M. et al. Alkaline earth sulfide thin films grown by atomic layer epitaxy. - *J. Cryst. Growth.*, 1987, v. 84, No.1, pp.151-154.
  61. Nicolau Y.F., Menard J.C. Solution growth of ZnS, CdS and  $Zn_{1-x}Cd_xS$  thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process: Growth mechanism. - *J. Cryst. Growth*, 1988, v. 92, No.1-2, pp.128-142.
  62. Ключковская В.В., Маслов В.Н., Мударов М.Б., Семилетов С.А. Исследование пленок  $Cd_xZn_{1-x}S$  методами электронографии, оптической и электронной микроскопии. - *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1988, Т. 52, No.7, с. 1324-1326.
  63. Ключковская В.В., Маслов В.Н., Мударов М.Б., Семилетов С.А. Исследование процесса роста и структуры полупроводниковых пленок CdS, ZnS и твердых растворов на их основе, полученных по механизму послойной хемосорбции из растворов электролитов. - *Кристаллография*, 1989, Т. 34, No.1, с. 182-186.
  64. Nishizawa J., Abe H., Kurabayashi T. Molecular layer epitaxy. - *J. Electrochem. Soc.*, 1985, v. 132, No.5, pp.1197-1200.
  65. Doi A., Aoyagi Y., Namba S. Stepwise monolayer growth of GaAs by switched laser metalorganic vapor phase epitaxy. - *Appl. Phys. Lett.*, 1986, v. 49, No.13, pp.785-787.
  66. Usui A., Sunakawa H. GaAs atomic layer epitaxy by

- hydride VPE. - Jpn. J. Appl. Phys., 1986, v. 25, No.3, pp.L212-L214.
67. Bedair S.M., Tischler M.A., Katsuyama T., El-Masry N.A. Atomic layer epitaxy of III-V binary compounds. - Appl. Phys. Lett., 1985, v. 47, No.1, pp.51-53.
  68. Tischler M.A., Bedair S.M. Self-limiting mechanism in the atomic layer epitaxy of GaAs. - Appl. Phys. Lett., 1986, v. 48, No.24, pp.1681-1683.
  69. Tischler M.A., Anderson N.G., Bedair S.M. Ultrathin InAs/GaAs single quantum well structures grown by atomic layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1986, v. 49, No.18, pp.1199-1200.
  70. Aoyagi Y., Doi A., Iwai S., Namba S. Atomic-layer growth of GaAs by modulated-continuous-wave laser metalorganic vapor-phase epitaxy. - J. Vac. Technol., 1987, v. B5, No.5, pp.1460-1465.
  71. Iwai S., Doi A., Aoyagi Y., Namba S. Monolayer growth of GaAs by laser metalorganic vapor phase epitaxy. - Laser Sci. Progr. Rept. IPCR, 1987, No.9, pp.73-75.
  72. Doi A., Aoyagi Y., Namba S. Growth model for laser atomic layer epitaxy of GaAs. - Laser Sci. Progr. Rept. IPCR, 1987, No.9, pp.76-78.
  73. Doi A., Iwai S., Aoyagi Y., Namba S. Control of crystal growth using an excitation by light irradiation. - J. Crystallogr. Soc. Jap., 1987, v. 29, No.5, pp.319-325.
  74. Meguro T., Iwai S., Aoyagi Y. Mechanism of laser-atomic layer epitaxy and its applications. - Oyo Buturi, 1988, v. 57, No.11, pp.1728-1788.
  75. Meguro T., Suzuki T., Ozaki K. et al. Surface processes in laser-atomic layer epitaxy (laser-ALE) of GaAs. - J. Cryst. Growth, 1988, v. 93, No.1-4, pp.190-194.
  76. Karam N.H., Liu H., Yoshida I., Bedair S.M. Direct writing of GaAs monolayers by laser-assisted atomic layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1988, v. 52,

No.14, pp.1144-1146.

77. Ozaki K., Meguro T., Iwai S., Aoyagi Y., Namba S. Laser atomic layer epitaxy of AlAs. - Laser Sci. Progr. Rept. IPCR, 1988, No10, pp.98-100.
78. DenBaars S.P., Beyler C.A., Hariz A., Dapkus P.D. GaAs/AlGaAs quantum well lasers with active regions grown by atomic layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1987, v. 51, No.19, pp.1530-1532.
79. DenBaars S.P., Dapkus P.D., Beyler C.A., Hariz A., Dzurko K.M. Atomic layer epitaxy for the growth of heterostructure devices. - J. Cryst. Growth, 1988, v. 93, No.1-4, pp.195-200.
80. Koukitu A., Nakai H., Saegusa A., Suzuki T., Nomura O., Seki H. Solid composition of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  grown by the halogen transport atomic layer epitaxy. - Jpn. J. Appl. Phys., 1988, No.5, pp.L744-L746.
81. Bedair S.M., McDermott B.T., Ide Y. et al. Recent progress in atomic layer epitaxy of III-V compounds. - J. Cryst. Growth, 1988, v. 93, No.1-4, pp.182-189.
82. Mochizuki M., Ozeki M., Kodama K., Ohtsuka N. Carbon incorporation in GaAs layer grown by atomic layer epitaxy. - J. Cryst. Growth, 1988, v. 93, No.1-4, pp.557-561.
83. Sato M., Horikoshi Y. Photoluminescence from highly flat interface In/GaAs heterostructures grown by flow-rate modulation epitaxy using Ga and In chlorides and  $\text{AsH}_3$ . - Acta Polytech. Scand. Electr. Eng. Ser., 1989, No. 64, pp.155-164.
84. Kattelus H.P., Ahopelto J., Suni I. Growth of GaAs and InAs by atomic layer epitaxy using Ga and In chlorides and  $\text{AsH}_3$ . - Acta Polytech. Scand. Electr. Eng. Ser., 1989, No. 64, pp.155-164.
85. Tripathi A., Mazzarese D., Conner W.C., Jones K.A. A study of the OMVPE growth mechanism using internal reflectance spectroscopy to examine adsorption of TMGa and  $\text{NH}_3$  and surface reactions between them. - J. Electron. Mater., 1989, v. 18, No.1, pp.45-51.

86. Егоров А.Л., Ежовский Ю.К., Кольцов С.И., Аникеев Г.В. Особенности формирования пленок двуокиси титана в процессе химической сборки. - *Ж. прикл. химии*, 1984, т.58, No.11, с.2593-2594.
87. Ежовский Ю.К., Егоров А.Л., Кольцов С.И. Исследование процессов химического получения оксидов кремния и титана. - *Ж. физ. химии*, 1985, т.59, No.3, с.683-686.
88. Oya G., Yoshida M., Sawada Y. Growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films by molecular layer epitaxy. - *Appl. Phys. Lett.*, 1987, v. 51, No. 15, pp.1143-1145.
89. Aarik J., Aidla A., Jaek A., Kiisler A, Tammik A.-A. Properties of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by ALE. - *Acta et Comm. Univ. Tartuensis*, 1990, v.908, pp.64-74.
90. Nishizawa J., Kurabayashi T. Growth kinetic study in GaAs molecular layer epitaxy in TMG/ $\text{AsH}_3$  systems. - *J. Cryst. Growth*, 1988, v. 93, No. 1-4, pp.98-107.
91. Hyvärinen J., Sonninen M., Törnqvist R. Mass spectrometry study of ZnS atomic layer epitaxy process. - *J. Cryst. Growth*, 1988, v. 86, No. 1-4, pp.695-699.
92. Pakkanen T.A., Nevalainen V., Lindblad M., Makkonen P. Surface models for ZnS thin films. - *Surface Sci.*, 1988, v. 188, NO. 3, pp.456-474.
93. Aarik J. On the mechanism of film formation by ALE from compound sources (I). - *Acta et Comm. Univ. Tartuensis*, 1990, v.908, pp.47-54.
94. Suntola T. Performance of atomic layer epitaxy devices. - *SID 81 Digest*, 1981, pp.20-21.
95. Antson J. Atomic layer EL devices: Present status. - *SID 82 Digest*, 1982, pp.124-125.
96. Törnqvist R. Saturation of the  $\text{Mn}^{2+}$  emission in AC ZnS:Mn electroluminescent thin film devices. - *J. Cryst. Growth*, 1982, v. 59, No.1-2, pp.399-402.
97. Törnqvist R. Manganese concentration dependent saturation in ZnS:Mn thin film electroluminescent

- devices. - J. Appl. Phys., 1983, v. 54, No.7, pp.4110-4117.
98. Catherine Y., Talebian A. Plasma deposition of aluminium oxide films. - J. Electron. Mater., 1988, v. 17, No.2, pp.127-134.
  99. McDermott B.T., El-Masry N.A., Tischler M.A., Be-dair S.M. Atomic layer epitaxy of the Ga-As-In-As superalloy. - Appl. Phys. Lett., 1987, v. 51, No.22, pp.1830-1982.
  100. Jeong W.G., Menu E.P., Dapkus P.D. Steric hindrance effects in atomic layer epitaxy of InAs. - Appl. Phys. Lett., 1989, v. 55, No.3, pp.244-246.
  101. Chen W.K., Chen J.F., Chen J.C. et al. Indium phosphide on gallium arsenide heteroepitaxy with inter-face layer grown by flow-rate modulation epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1989, v. 55, No.8, pp.749-751.
  102. Takahashi Y., Sese Y., Urisu T. Ge atomic layer epitaxy by use of Ar ion laser heating. - Jpn. J. Appl. Phys., 1989, v. 28, No.11, pp.2387-2390.
  103. Nishizawa S., Aoki K., Suzuki S. Molecular layer epitaxy of silicon. - J. Cryst. Growth, 1990, v. 99, No.1-4, pp.502-505.

## ПОСЛОЙНАЯ АТОМНАЯ ЭПИТАКСИЯ

Я. Аарик

### Резюме

В обзоре рассмотрены тенденции развития послойной атомной эпитаксии (ПАЭ). Реферированы разные модели описывающие образование пленки как из элементарных веществ так и из химических соединений. Приведено описание установок, использованных для ПАЭ. Представлен список материалов, выращенных методом ПАЭ, а также материалов, которые могут быть выращены этим методом. Рассмотрены преимущества методики ПАЭ перед другими технологиями.



# ON ONE MODEL OF THE ELECTRON BEAM EVAPORATION

J.Lembra, L.Selliiov

In connexion with the electron beam evaporation some characteristics of the non-cosine source with its indicatrix of intensity defined as the superposition of the indicatrices of the Euler and the cosine sources are discussed.

To procure greater growth rates of the film in the process of vacuum evaporation instead of effusion cells the electron beam evaporators with their indicatrices of intensity different from that of the cosine source are often used.

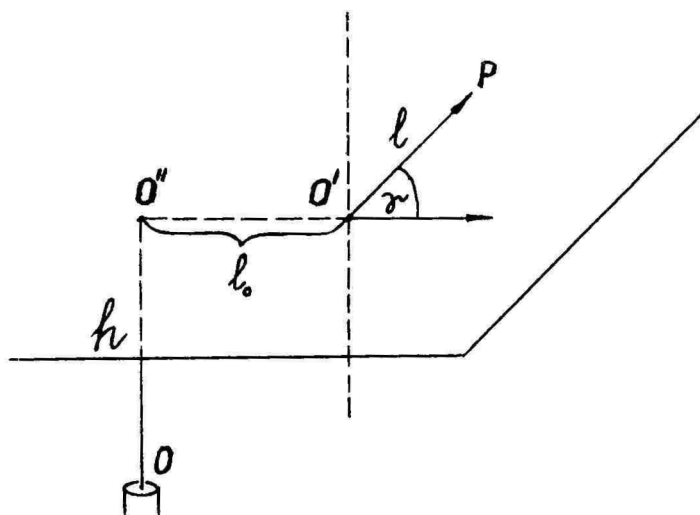


Fig. 1. The scheme of the device. O and O' are the centres of the source and the substrate correspondingly.

On the basis of the experimental data given in [1] in the present short communication the approximate model, where the indicatrix of intensity changes according to the law  $1 + \cos \varphi$ , where  $\varphi$  is the evaporation angle, is discussed. Taking into consideration the similar situations known from photometry we can say that we investigate the superposition of the Euler and the cosine sources.

The situation is described in Fig.1, where O is the centre of the small area source. Let the plane of the substrate be parallel to the plane of the source. The distance from the centre of the source to the plane of the substrate we note by h. We take for the centre of the substrate the fixed point O' on the plane of the substrate. To describe the position of the arbitrary point P we use the polar coordinates  $(\ell, \varphi)$ , where the point O' is taken for the origin and the polar axis is determined by the line O/O'.

Using the formula (20) from [2] and taking the indicatrix of the intensity of the source proportional to  $1 + \cos \varphi$  we get a formula for the relative thickness  $\delta$  of the film at the point  $(\ell, \varphi)$  as compared with the thickness at the centre of the substrate:

$$\delta = \frac{(1 + \lambda_0^2)[1 + (1 + \lambda_0^2 + \lambda^2 + 2\lambda\lambda_0\cos\varphi)^{1/2}]}{[1 + (1 + \lambda_0^2)^{1/2}](1 + \lambda_0^2 + \lambda^2 + 2\lambda\lambda_0\cos\varphi)^2} \quad (1)$$

where the dimensionless distances  $\lambda = 1/h$  and  $\lambda_0 = l_0/h$ .

The thickness of the film depends on the azimuth  $\varphi$ . To get the distribution with its symmetry centre at O' let us propose the substrate to rotate on the axis, normal to the plane of the substrate and drawn through its centre O'. In case when the evaporation time significantly exceeds the rotation period of the substrate, the relative thickness of the film, in accordance with [3] can be calculated in following way:

$$\bar{\delta} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \delta d\varphi. \quad (2)$$

Substituting  $\delta$  from the formula (1) into (2), we get after integration

$$\bar{\delta} = \frac{(1+\lambda_0^2)^2}{1+(1+\lambda_0^2)^{1/2}} \left\{ \frac{1+\lambda_0^2+\lambda^2}{[(\lambda^2-\lambda_0^2+1)^2+4\lambda_0^2]^{3/2}} + \right. \\ \left. + \frac{2E(k)}{\pi[1+(\lambda-\lambda_0)^2][1+(\lambda+\lambda_0)^2]^{1/2}} \right\}, \quad (3)$$

where  $E(k)$  is the elliptic integral of the 2nd kind with the module

$$k = 2(\lambda\lambda_0/[1+(\lambda+\lambda_0)^2])^{1/2} \quad (4)$$

To investigate the distribution of the thickness of the film near the centre of the substrate it is expedient to find the power series for  $\lambda$  of the expression (3). Considering the members of the series up to  $\lambda^2$  only, we get

$$\bar{\delta} = 1 + \frac{[8(2\lambda_0^2-1)+3(3\lambda_0^2-2)(1+\lambda_0^2)^{1/2}]\lambda^2}{4(1+\lambda_0^2)^2[1+(1+\lambda_0^2)^{1/2}]} \quad (5)$$

To get homogeneous film near the centre of the substrate the square bracket expression in (5) must be equal to zero. So we get a cubic equation for  $\lambda_0^2$ , from which we conclude that for achieving the best results the ratio  $l_0/h$  must be equal to 0.754.

#### REFERENCES

1. Schiller S., Jäsch G., Neumann M. High rate electron beam evaporation. - Thin Solid Films, 1983, v.110, No.1, pp.149-164.
2. Лембра Ю.Я. О схеме вычисления толщины пленки при вакуумном нанесении из некосинусного источника. - Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1986, в. 742, с.64-71.
3. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. Об одной разновидности установки вакуумного испарения в методе послойной атомной эпитаксии. - Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1988, в. 830, с.135-144.

## ОБ ОДНОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ

Ю. Лембра, Л. Селлиоз

### Резюме

В связи с электронно-лучевым испарением изучается некосинусный источник с малой площадью, индикатриса интенсивности которого изменяется по закону  $1 + \cos \varphi$ , где  $\varphi$  - угол испарения. Предполагается, что плоскость подложки параллельна плоскости источника. Произвольная точка подложки  $P$  описывается с помощью полярных координат  $(\ell, \psi)$ , где полюс находится в центре подложки  $O'$ , а полярная ось определяется с помощью прямой  $O'O''$  (см. рис.). Учитывая вид данной индикатрисы, на основе [2] относительная толщина пленки в точке  $(\ell, \psi)$  на неподвижной подложке определяется из формулы (1). Этот результат зависит от азимута  $\psi$ . Чтобы получить центрально-симметричное распределение пленки по толщине, предполагается, что подложка вращается вокруг оси, проходящей через ее центр перпендикулярно ее поверхности. Если время испарения значительно превышает период вращения подложки, то относительная толщина пленки на расстоянии  $\ell$  от центра подложки вычисляется из формулы (3). Разложение этой формулы в ряд с точностью до величины  $\lambda^2$  дает формулу (5). Для получения однородной пленки вблизи центра надо в формуле (5) коэффициент при  $\lambda^2$  обращать в нуль. Из этого требования вытекает, что безразмерное расстояние  $\lambda_0$  центра источника от оси вращения должно быть 0,754.

ON THE DISTRIBUTION OF THE THICKNESS OF THE LAYER IN  
VACUUM DEPOSITION FROM THE SMALL AREA COSINE SOURCE  
INCLINED TO THE SUBSTRATE

J.Lembra, L.Selliov

The selection of optimal declination angles for the small area cosine source and the substrate in case of fixed positions of their centres is discussed.

In the papers [1], [2], [3] an attempt has been made to select an effective system of characteristic values for comparing the films produced using different inclination angles and different positions of the source. In these papers the system of polar coordinates with its origin at the crossing point of the normal through the centre of the source to the plane of the substrate has been used. Nevertheless, when investigating some special problems, it is more convenient to use such a system of Cartesian coordinates which is based on fixing the positions of the centre of the source and of a certain point upon the surface of the substrate. The aim of this investigation has been to use such a system of coordinates for finding the dependence of the spread of the film area with fixed degree of nonhomogeneity on the inclination angles of the small area cosine source and the substrate.

THEORY

Let in Fig.1 the centre of the small area cosine source be  $O$  and the certain point upon the substrate  $O'$ . Let  $|\vec{OO'}| = R$ . The normals to the planes of the source  $\alpha$  and of the substrate  $\beta$  are noted as  $\vec{n}_0$  and  $\vec{n}_{0'}$  correspondingly. We investigate the situation when  $\vec{n}_0$  through  $O$ ,  $\vec{n}_{0'}$  through  $O'$  and  $\vec{OO'}$  lie in one plane  $\gamma$ . The origin

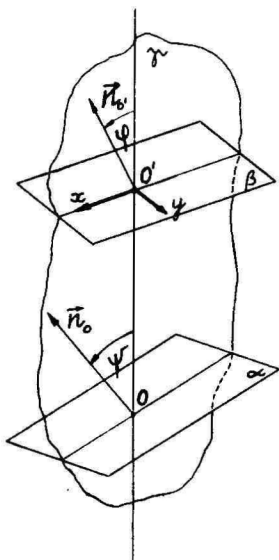


Fig.1 The scheme of the device with the small are cosine source O and the substrate  $\beta$ .

of the coordinates lies at  $O'$ . The axes of the coordinates are determined by the crossing line of the planes  $\beta$  and  $\beta$  and by the normal to it through the origin  $O'$  upon the plane  $\beta$ . The angle between  $\vec{OO'}$  and  $\vec{n_0'}$  is noted by  $\varphi$ , between  $\vec{OO'}$  and  $\vec{n_0}$  by  $\psi$ . When we let  $0 < \varphi < \pi/2$  and  $0 < \psi < \pi/2$ , we select the positive directions of  $n_0$ ,  $n_0'$  and the axis  $x$  so that they are directed into the same half-plane of  $\beta$  from the line  $OO'$ . In calculations we consider the ranges of  $\varphi$  and  $\psi$  to be equal to  $(-\pi/2, \pi/2)$ . The positive direction of the axis  $y$  is determined by the reservation that our system is the right hand one. We use the dimensionless coordinates  $(\varrho, \eta)$ :

$$\varrho = x/R, \quad \eta = y/R. \quad (1)$$

Using for the cosine source the same method as in [3] we give at first a formula for calculating the relative thickness of the film at the point of the substrate with coordinates  $(\varrho, \eta)$ :

$$\delta(x, y) = \frac{\cos \varphi + x \sin(\psi - \varphi)}{(x^2 + y^2 + 1 - 2 \sin \varphi)^2 \cos \varphi}. \quad (2)$$

In (2) the thickness of the film at the point (0,0) is considered equal to a unit. From (2) we derive the coordinate  $x_k$  of the point upon the substrate where the thickness of the film reaches its maximal value. It is clear from (2) that the coordinate  $y_k = 0$ .

For all cases with  $\varphi \leftarrow (-\pi/2, \pi/2)$ ,  $\psi \leftarrow (-\pi/2, \pi/2)$ ,  $\varphi \neq \psi$

$$x_k = \frac{s_\varphi s_\psi - 2c_\psi + \{ (2c_\psi - s_\varphi s_\psi - \psi)^2 + 3s_\psi - \psi (s_\psi - \psi + 4s_\varphi c_\psi) \}^{1/2}}{3s_\psi - \psi} \quad (3)$$

where  $s_\alpha = \sin \alpha$  and  $c_\alpha = \cos \alpha$ .

For  $\varphi = \psi$  we get

$$x_k = \sin \varphi = \sin \psi. \quad (4)$$

Let us point out that formula (18) from [1] presents us the formula (3) in special case  $\varphi = -\varepsilon$ ,  $\psi = 0$ . The difference in signs is determined by different orientation of the polar axis in [1]. In calculations and for graph building the formula (2) was transformed into one, which the thickness of the film at the point  $(x_k, y_k)$  equals to a unit:

$$\delta_n(x, y) = \frac{\delta(x, y)}{\delta(x_k, y_k)}. \quad (5)$$

We must take into consideration that the source and the substrate are as a rule positioned so that their planes cross in space. The coordinate  $x'$  of the cross-



sing line

$$\alpha' = \frac{\cos \varphi}{\sin(\varphi - \psi)}. \quad (6)$$

When  $\alpha > \alpha'$  for  $\varphi > \psi$  or  $\alpha < \alpha'$  for  $\varphi < \psi$ , the formulae (2) and (5) cannot be used.

The relationship between the angles  $\varphi$  and  $\psi$  has been investigated in the case when the maximum of the thickness of the film lies at the point (0,0). From the formula (3) for  $\alpha_k = 0$  we get the following result:

$$\psi = -\arctan(3\tan\varphi). \quad (7)$$

The case when the thickness of the film at equal distances from the origin along the  $\alpha$ -axis is the same is also of practical interest. From the condition  $\delta(\alpha, 0) = \delta(-\alpha, 0)$  using (3) we get

$$\psi = \arctan \frac{(\alpha^4 - 2\alpha^2 \cos 2\varphi - 3)\tan \varphi}{\alpha^4 + 2\alpha^2(1 + 2\sin^2 \varphi) + 1}. \quad (8)$$

Although the ways of deriving the formulae (7) and (8) are different, it is easy to see that the limit  $\alpha \rightarrow 0$  from the formula (8) equals to (7). This fact is in good correspondence with the real physical processes taking place in this situation.

#### DISCUSSION

The nonhomogeneity  $\tilde{\eta}$  of the film at the point  $(\alpha, \nu)$  we define as

$$\tilde{\eta} = 1 - \delta_n(\alpha, \nu). \quad (9)$$

When analysing the dependence of the spread of the film area with  $\tilde{\eta} \leq \eta$  and  $\alpha_k = 0$  on the inclination angle  $\varphi$  it is sufficient to investigate the dependence of the maximal diameter  $\Phi$  of the area on  $\varphi$ . Note that in our model  $\Phi$  is always located on the  $\alpha$ -axis.

In case of small  $\varphi$  we derive from (7) that  $\varphi = -3\varphi$  and further from (2)

$$\delta(\alpha, 0) = \frac{\alpha^2 + 1 - 4\alpha^2\varphi}{(\alpha^2 + 1)^3} \quad (10)$$

In addition we get from (9) and (10) that

$$\Phi = (2\eta)^{1/2} \quad (11)$$

i.e. in linear approximation for small  $\varphi$  the spread of the film area with  $\tilde{\eta} < \eta$  is not dependent on  $\varphi$ .

The results of the calculations for some  $\eta$  with  $\varphi \in [0, \pi/2]$  are given in Fig.2. For every  $\varphi$  the corresponding  $\varphi$  is to be calculated from (7).

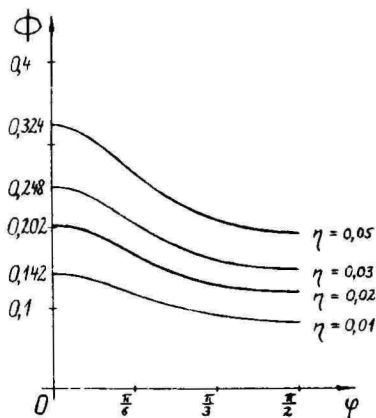


Fig.2 The dependence of the maximal diameter  $\Phi$  of the film area with its nonhomogeneity  $\tilde{\eta} \leq \eta$  on the inclination angle  $\varphi$ .

As we see from Fig.2, the combination of the angles  $\varphi = 0 \Rightarrow \varphi = 0$  gives always the best results. For practical reasons in case of two or more sources the best solution  $\varphi = \varphi = 0$  usually is impossible to use, so it is clear from Fig.2 that we have to select  $\varphi$  as small as possible.

For example from Fig.2 we can see that in real situations when  $R$  lies in the range of 20cm, the spread of the film with  $\eta = 1\%$  is about 2.8cm when  $\varphi = 0$  and about 2.2cm when  $\varphi = \pi/6$ . For  $\eta = 5\%$  the film spread is about 6.5cm at  $\varphi = 0$  and about 5.3cm at  $\varphi = \pi/6$ .

In Table 1 the results of the calculations with (8) have been summarized to illustrate the possibilities for selecting the angle  $\varphi_{n\%}$  (i.e. the angle  $\varphi$  for the  $n\%$  nonhomogeneity of the film) to get the maximal diameter of the area not less than  $2|\varrho|$ .

Table 1.

The ranges  $\varphi_{n\%}$  of the inclination angle  $\varphi$ , which guarantee the homogeneity of  $n\%$  along the  $\varrho$ -axis at equal distances  $|\varrho|$  from the origin. The corresponding  $\varphi$  for every  $\varphi$  must be calculated from (8).

$ \varrho $	$\varphi_{1\%}$	$\varphi_{2\%}$	$\varphi_{3\%}$	$\varphi_{4\%}$	$\varphi_{5\%}$
0.05	$0^\circ - 78^\circ$	$0^\circ - 80^\circ$	$0^\circ - 88^\circ$	$0^\circ - 88^\circ$	$0^\circ - 88^\circ$
0.1	---	$0^\circ - 20^\circ$	$0^\circ - 38^\circ$	$0^\circ - 53^\circ$	$0^\circ - 71^\circ$
0.11	---	$0^\circ - 7^\circ$	$0^\circ - 28^\circ$	$0^\circ - 42^\circ$	$0^\circ - 54^\circ$
0.12	---	---	$0^\circ - 19^\circ$	$0^\circ - 33^\circ$	$0^\circ - 43^\circ$
0.13	---	---	$0^\circ - 8^\circ$	$0^\circ - 25^\circ$	$0^\circ - 35^\circ$
0.14	---	---	---	$0^\circ - 17^\circ$	$0^\circ - 28^\circ$
0.15	---	---	---	$0^\circ - 6^\circ$	$0^\circ - 21^\circ$
0.16	---	---	---	---	$0^\circ - 13^\circ$
0.165	---	---	---	---	$0^\circ - 5^\circ$

We have not intended to give concrete recommendations when it is more effective for solving practical problems to use (7) or (8). It is clear that at small values of the differences between the results achieved using (7) or (9) are not significant.

## CONCLUSIONS

In this paper we have investigated the dependence of the spread of the film area with given degree of nonhomogeneity on the declination angles of the small area cosine source and the substrate, also given practical recommendations for selecting these angles in real equipments for achieving the optimal results. The most illustrative results of the calculations are summarized in Fig.2 and Table 1.

## References

1. Лембра Ю.Я. К оценке неоднородности пленки в методе эпитаксии молекулярных пучков. - Поверхность, 1985, No.9, с.81-85.
2. Лембра Ю.Я., Селлиов Л.И. Распределение толщины пленки при вакуумном нанесении из наклонного косинусного источника с малой площадью. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1986, в.742, с.72-94.
3. Лембра Ю.Я., Сиймон Х.В. К теории вакуумного нанесения пленок на подложку при наклонном положении источника. - Учен. зап. Тартуск. ун-та, 1982, в.592, с.35-46.

# О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПРИ ВАКУУМНОМ НАНЕСЕНИИ ИЗ НАКЛОННОГО КОСИНУСНОГО ИСТОЧНИКА С МАЛОЙ ПЛОЩАДЬЮ

Ю. Лембра, Л. Селлиов

## Резюме

В статье исследована зависимость площади пленки с заданной степенью неоднородности  $\tilde{n}$  от углов наклона косинусного источника с малой площадью и подложки. Использована система координат, исходящая из фиксирования двух точек в пространстве - это центр косинусного источника  $O$  и точка на подложке  $O'$  (см. рис.1).

Из выведенных формул (7) дает зависимость между углами  $\varphi$  и  $\psi$  в случае расположения максимума толщины пленки в точке  $(0,0)$ , а (8) зависимость между  $\varphi$  и  $\psi$ , при которой обеспечена одинаковая заданная однородность пленки на расстоянии  $|x_0|$  от начала координат по оси  $x$ .

С помощью формул (3), (7) и (8) проведен анализ по выбору углов  $\varphi$  и  $\psi$  с учетом реальных установок с их ограничениями из-за применения нескольких источников. Приведен пример по выбору углов  $\varphi$  и  $\psi$  в реальных установках для достижения оптимальных результатов. Обзор результатов вычислений дан на рис.2 и в таблице 1.

ON THE MECHANISM OF FILM FORMATION BY ALE  
FROM COMPOUND SOURCES (I)

J.Aarik

A method for the identification of the growth mechanism based on the analysis of the behaviour of the film mass during the ALE cycle has been discussed. Respective mass fluctuations have been calculated for some binary compounds.

In spite of the long-time development of atomic layer epitaxy and increasing interest in this technique the processes taking place during the ALE growth are not completely understood. ALE have been investigated using mass spectrometry [1] and absorption spectrometry [2] of the gaseous reaction products. Different growth mechanisms have been shown to be actual in the case of ZnS grown from  $\text{ZnCl}_3$  and  $\text{H}_2\text{S}$  [1] and GaAs grown from  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  and  $\text{AsH}_3$  [2]. The third mechanism different from those mentioned above is deduced for the ALE growth of oxides from chlorides and  $\text{H}_2\text{O}$  [3-5]. The analysis of reaction products trapped by selective adsorber is used as the basis of the latter model.

Indirect conclusions about the growth mechanism can be made from the growth rate. It is obvious that the growth rate is lower than a monolayer per cycle when the size of molecules in adsorbate is larger than the area of surface sites for the respective constituent of the film material. Otherwise it must be considered that the size of impinging molecules can be reduced during the adsorption process if the exchange reactions or decomposition of precursor take place.

Experimental values of the growth rate equal to 0.5 [6] and 0.2 [7] monolayer per cycle have been obtained for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  respectively, grown from chlorides and  $\text{H}_2\text{O}$ . In contrast growth rates close to one monolayer

per cycle have been observed for ZnS [8,9], CdS [9], ZnSe [10], CdSe [10], GaAs [11-14] and AlAs [14] grown from metalorganic compounds and hydrides. The size of the metalorganic compound molecules is not less than that of respective chlorides. Consequently the difference in the growth rate indicates that unlike chlorides [1] the organic groups should be removed during the formation of corresponding adsorbate on the solid surface. Decomposition of adsorbed metalorganic compound [2, 14] and exchange reactions between adsorbed hydride and impinging metalorganic compound as possible reasons of this process are under discussion.

A simple way to identify the growth mechanism is to analyse the behaviour of the film mass during the ALE cycle. The increments of the film mass can be measured by quartz microbalances using the resonator crystal as the substrate [9,10]. However, until now no conclusions about the growth mechanism have been made using this approach.

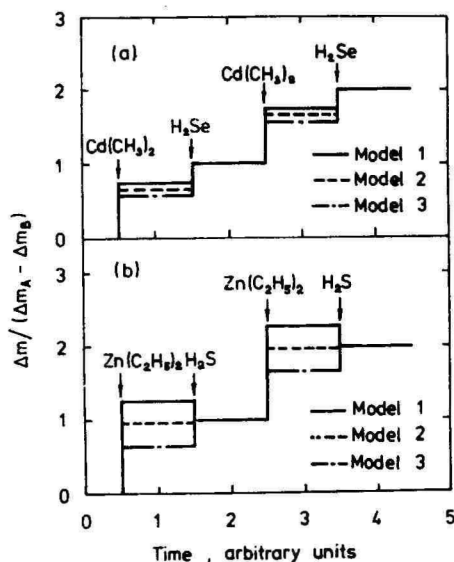
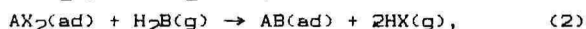
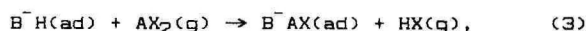


Fig.1. Calculated relative increase of film mass during ALE cycle in the case of CdSe(a) and ZnS(b) epitaxial growth from metalorganic compounds and hydrides.

To estimate the possibilities of the method the behaviour of the film mass for II - VI compounds grown from metalorganic compounds and hydrides has been calculated in this work. Different growth mechanisms have been taken into consideration. The results for CdSe and ZnS grown from metalorganic compounds and hydrides are shown in Fig.1. Model 1 assumes that metalorganic compound adsorbs without decomposition or any exchange reactions:



where A = Cd, Zn; B = S, Se and X = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Model 2 assumes that exchange reactions take place during each exposition step:

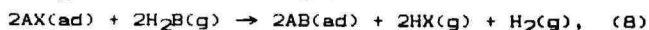
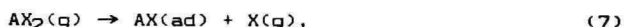


Model 3 assumes that hydride adsorbs without decomposition or any exchange reactions:



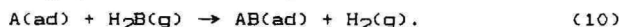
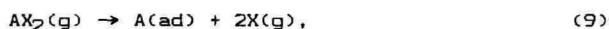
The curves have been calculated provided the source material dose is sufficient for the formation of a single monolayer of adsorbate and the exposition times as well as the desorption rates of chemisorbed particles are negligible. These simplifications allow to neglect the effect of transition processes.

Presuming that adsorbed source material decomposes, two additional models not shown in Fig.1 can be deduced. In the case of Model 4 the decomposition is incomplete:





while in the case of Model 5 only the constituents of the film material remain on the solid surface:



The values of  $\Delta m_A / (\Delta m_A + \Delta m_B)$  where  $\Delta m_A$  is the mass increment caused by the exposition of the surface to the  $AX_2$  flow and  $\Delta m_B$  is the mass increment caused by the exposition of the surface to the  $H_2B$  flow, for some materials grown by ALE are listed in Table 1. Table 1 indicates that the ratios of  $\Delta m_A / (\Delta m_A + \Delta m_B)$  according to models 1 - 3 differ from each other significantly while the difference between Model 2 and Model 4 as well as between Model 3 and Model 5 is very small. Indeed, as one can see from Eq. 3 - 10 the mass increases according to Model 4 and Model 5 differ from those according to Model 4 and Model 5 in the mass of 1 or 2 hydrogen atoms respectively. Therefore, to discriminate Model 2 from Model 4 and Model 3 from Model 5 it is necessary to measure the mass precisely. However, unlike the growth rate the mass behaviour allows, at least theoretically, to discriminate these growth mechanisms.

To confirm the conclusions above our calculations are compared with the data published by Gubaidullin et al. [10]. Unfortunately the accuracy of these experimental results has not been estimated by the authors of this reference. Although it can be concluded that in the case of CdSe grown from  $Cd(CH_3)_2$  and  $H_2Se$  as well as ZnSe grown from  $Zn(C_2H_5)_2$  and  $H_2Se$  adsorption of metalorganic compound is accompanied with exchange reactions or decomposition. This result is in agreement with the indirect conclusions made on the basis of the growth rate. However, on the basis of these data there is no possibility to discriminate any concrete model from Models 2 - 5 in the case of CdSe and from Models 2 and 4 in the case of ZnSe.

In summary it should be noted that the method based

Table 1. Ratio of the mass increment caused by the interaction between solid surface and source A to the mass increment respective to the complete ALE cycle.

Film material	Source A	Source B	$\Delta m_A / (\Delta m_A + \Delta m_B)$					
			Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5	Experiment
CdSe	$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H}_2\text{Se}$	0.745	0.661	0.577	0.666	0.587	$0.60^1$
ZnSe	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{H}_2\text{Se}$	0.856	0.647	0.439	0.654	0.453	$0.63^1$
CdS	$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H}_2\text{S}$	0.987	0.876	0.764	0.882	0.778	-
ZnS	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{H}_2\text{S}$	1.268	0.959	0.651	0.969	0.671	-
CdO	$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	1.110	0.985	0.860	0.992	0.875	-
ZnO	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	1.518	1.148	0.779	1.160	0.803	-

<sup>1</sup> Experimental values of  $\Delta m_A / (\Delta m_A + \Delta m_B)$  have been calculated using the data published in [10].

on the investigation of the behaviour of the film mass during the ALE cycle provides useful information on the growth kinetics and can be used for the identification of growth mechanism. Thus the further development of corresponding experimental technique is of great interest.

#### References

1. Hyvärinen J., Sonninen M., Törnqvist R. Mass spectrometry study of ZnS atomic layer epitaxy process. - J. Cryst. Growth, 1988, v.86, No.1-4, pp.695-699.
2. Nishizawa J., Kurabayashi T. Growth kinetic study in GaAs molecular layer epitaxy in TMG/AsH<sub>3</sub> system. - J. Cryst. Growth, 1988, v.93, No.1-4, pp.98-107.
3. Кольцов С.И., Свешникова Г.В., Алесковский В.Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с кремнием. - Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1969, т.12, No.5, с.562-564.
4. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого германия с силикагелем. - Х. прикл. химии, 1969, т.42, No.9, с.1950-1956.
5. Рачковский Р.Р., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Изучение взаимодействия четыреххлористого олова с силикагелем. - Х. неорган. химии, 1970, т.15, No.11, с.3158.
6. Oya G., Yoshida M., Sawada Y. Growth of  $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by molecular layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1987, v.51, No.15, pp.1143-1145.
7. Егоров А.Л., Ежовский Ю.К., Кольцов С.И., Аникиев Г.В. Особенности формирования пленок двуокиси титана в процессе химической сборки. - Х. прикл. химии, 1984, т.57, No.11, с.2593-2594.
8. Hunter A., Kitai A.H. A novel atmospheric pressure technique for the deposition of ZnS by atomic layer epitaxy using dimethylzinc. - J. Cryst. Growth,

1988, v. 91, No.1-2, pp.111-118.

9. Романычев А.И., Дрозд В.Е., Алесковский В.Б. Изучение процессов роста пленок сульфидов цинка и кадмия с помощью эллипсометрии и кварцевых пьезорезонансных весов. - Ж. прикл. химии, 1989, т.62, No.1, с.14-17.
10. Губайдуллин В.И., Дрозд В.Е. Исследование адсорбционных процессов на поверхности твердых тел с помощью кварцевых пьезо-весов и эллипсометрии. - Ж. прикл. химии, 1989, т.63, No.3, с.798-801.
11. Nishizawa J., Abe H., Kurabayashi T. Molecular layer epitaxy. - J. Electrochem. Soc., 1985, v.132, No.5, pp.1197-1200.
12. Tischler M.A., Bedair S.M. Self-limiting mechanism in the atomic layer epitaxy of GaAs. - Appl. Phys. Lett., 1986, v.48, No.24, pp.1681-1683.
13. Denbaars S.P., Dapkus P.D., Beyler C.A., Hariz A., Dzurko K.M. Atomic layer epitaxy for the growth of heterostructure devices. - J. Cryst. Growth, 1988, v.93, No.1-4, pp.195-200.
14. Karam N.H., Liu H., Yoshida I., Bedair S.M. Direct writing of GaAs monolayers by laser-assisted atomic layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1988, v.52, No.14, pp.1144-1146.

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ  
ПРИ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

Я. Аарик

Резюме

Обсуждаются возможности изучения процесса образования пленки при послойной атомной эпитаксии. Рассмотрена методика исследования, базирующая на анализе изменений массы пленки. Сравнение расчетов с имеющимися экспериментальными данными дает хорошее согласие с результатами, полученными другими методами.

ON THE MECHANISM OF FILM FORMATION BY ALE FROM  
COMPOUND SOURCES (II).

J.Aarik, A.Aidla, A.Jaek, A.-A.Kiisler

Using quartz microbalances the mechanism of the ALE growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  from  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  has been investigated in the temperature range of 100-3505°C. The obtained experimental data show that the growth mechanism depends on the growth temperature.

As discussed in the previous publication [1] the analysis of mass fluctuations during the ALE cycle can supply valuable information about the exchange reactions taking place on the solid surface. In this paper experimental results obtained in case of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are reported.

The ALE growth was carried out using the quartz crystal of the mass monitor as the substrate and  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  as the source materials. The growth system has been described elsewhere [2]. The mass of the film deposited onto the quartz crystal was plotted using time resolution of 1s. The obtained data were corrected taking into account the effect of temperature on the resonance frequency of the mass monitor.

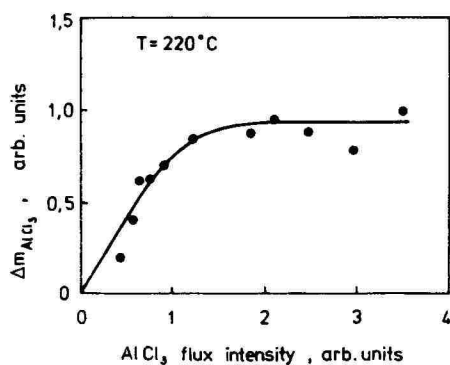
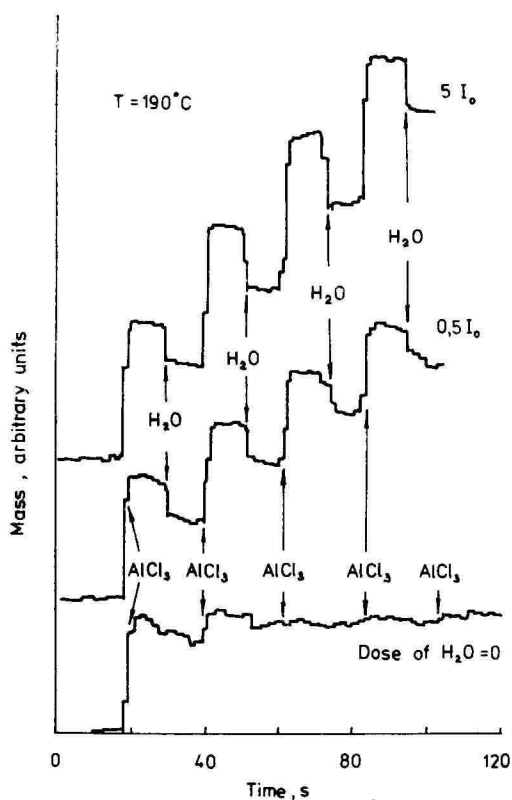
Time dependence of the film mass for different source material doses is presented in Fig.1. As one can see the mass increments respective to the adsorption of  $\text{AlCl}_3$  are positive while those corresponding to adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  are negative. Thus the exchange reactions releasing chlorines and replacing them with oxygen or hydroxyl groups take place during the adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$ . It is interesting to note that positive as well as negative mass steps depend on the doses of both source materials. Such behaviour for positive steps is reflected in Fig.1 and 2. This is a real evidence of chemisorption. The plots shown in Fig.1 do not indicate any transient

processes exceeding the mass steps caused by the chemisorption of  $\text{AlCl}_3$ . Moreover, no mass fluctuations were observed when the surface completely saturated with  $\text{AlCl}_3$  was exposed to pulses of  $\text{AlCl}_3$  vapour. Consequently the mass of physisorbed part of the adsorbate must be negligible in comparison with the mass of the chemisorbed part. This conclusion was proved in the whole temperature range used in our experiments and in the range of incident source material doses up to  $10 I_0$ , where  $I_0$  is the lower limit of the range in which the mass increments do not depend on the source material dose. Thus in the case of physisorbed  $\text{AlCl}_3$  the desorption rate per surface site should significantly exceed the respective adsorption rate.

Desorption of chemisorbed  $\text{AlCl}_3$  was studied by exposing the surface to the sequence of  $\text{AlCl}_3$  pulses (Fig.1). This experiment indicated that no desorption was evident during the purge times up to 20 s. Moreover, additional investigations allowed to establish that the effect of  $\text{AlCl}_3$  desorption can be neglected at the temperatures up to  $350^\circ\text{C}$ , provided that the purge time does not exceed 20-30 s.

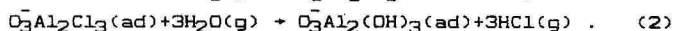
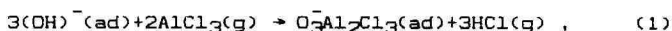
Our experiments show that all these conclusions are also valid for the behaviour of adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$ . Therefore in our following discussion we can neglect the effect of incident dose and purge time on the mass increments. Indeed, as one can see in Fig.3, the effect of purge time on the ratio  $\Delta m_{\text{AlCl}_3} / \Delta m_0$ , where  $\Delta m_{\text{AlCl}_3}$  is the mass increase caused by the chemisorption of  $\text{AlCl}_3$  and  $\Delta m_0$  is the mass increase produced by the whole ALE cycle, does not exceed the deviations of experimental data.

Fig. 3 demonstrates an evident dependence of  $\Delta m_{\text{AlCl}_3} / \Delta m_0$  on the growth temperature. The comparison of the obtained data with calculations [1] allows to expect that the growth mechanism must depend on the substrate temperature. To understand this dependence the following models will be taken under discussion.





Model 1, similar to that proposed by Koltsov [3], assumes that hydroxyl groups take part in surface reactions. In the case of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film we have:



From these equations it is easy to find the mass increments per an Al site:

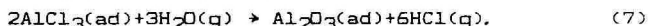
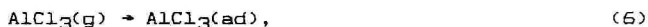
$$\Delta m_{\text{AlCl}_3} = (2m_{\text{AlCl}_3} - 3m_{\text{HCl}})/2, \quad (3)$$

$$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = (3m_{\text{H}_2\text{O}} - 3m_{\text{HCl}})/2, \quad (4)$$

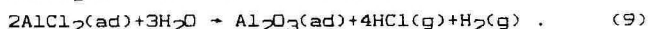
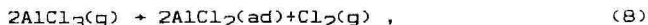
$$\Delta m_0 = \Delta m_{\text{AlCl}_3} + \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (5)$$

where  $m_{\text{AlCl}_3}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $m_{\text{HCl}}$  are the molecular masses of  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HCl}$  respectively.

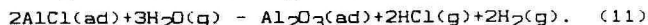
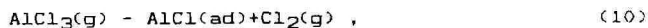
Model 2, similar to that proposed by Pakkanen et al. [4] for  $\text{ZnS}$ , can be described as:



The models described above are represented in Fig.3 by horizontal lines. However, deviations from these two models are available. In our consideration we neglected the possible decomposition of source materials. Taking into account the decomposition of  $\text{AlCl}_3$  two additional models can be deduced. In case of Model 3 following equations are valid:



Model 4 presumes more complete decomposition of  $\text{AlCl}_3$ :



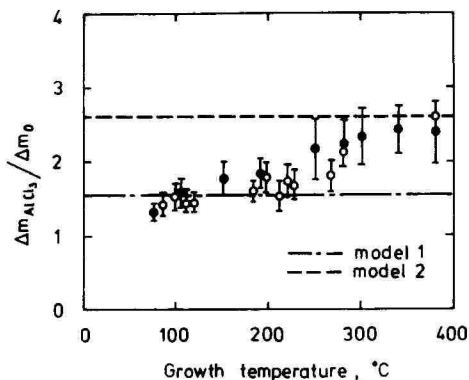


Fig.3. Ratio of the mass increase caused by adsorption of  $AlCl_3$  to the mass increase during complete ALE cycle as a function of growth temperature.

Exposition time is 2 s for  $AlCl_3$  and 0.5 s for  $H_2O$ . Purge time is 10 s after  $AlCl_3$  pulse and 10 s (opened circles) after  $H_2O$  pulse.

Model 1: exchange reactions take place during adsorption of  $AlCl_3$  as well as during adsorption of  $H_2O$ .

Model 2:  $AlCl_3$  adsorbs without exchange reactions.

Respective values for  $\Delta m_{AlCl_3}$ ,  $\Delta m_{H_2O}$ ,  $\Delta m_0$  and  $\Delta m_{AlCl_3} / \Delta m_0$  are given in Table 1.

Note that in general the values presented in Table 1 can be obtained provided that the experimental results are averaged over the even number of ALE cycles. Indeed, in the case of monocrystalline films the surface density for Al atoms on a couple of the nearest atomic planes may be different unlike that for oxygen atoms.

From Fig.3 and Table 1 it is possible to conclude that three different models can be fitted to the existing data at different temperatures. However, it must be taken into account that Model 2 should not act at higher temperatures than Model 3 and Model 4. Therefore the increase of  $\Delta m_{AlCl_3} / \Delta m_0$  with the temperature shown in Fig.3 can be explained as the exchange of growth

Tabell1. Mass fluctuations during the ALE cycle corresponding to different growth models.

Model	$\Delta m_{\text{AlCl}_3}$ a.m.u.	$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$ a.m.u.	$\Delta m_0$ a.m.u.	$\Delta m_{\text{AlCl}_3} / \Delta m_0$
1	78.7	-27.7	51.0	1.54
2	133.3	-82.3	51.0	2.62
3	97.9	-46.9	51.0	1.92
4	62.4	-11.4	51.0	1.23

mechanism according to Model 1 for that according to Model 2. As a result the Al to Cl ratio in the adsorbate decreases with the increase of temperature. Note that similar behaviour of Al to Cl ratio has been observed by Boehm et al. [5] in the case of adsorbate formed on the surface of  $\text{SiO}_2$  adsorber. The decomposition of hydroxyl groups at high temperatures seems to be the main reason to exchange the growth mechanism.

Using the obtained data some conclusions about the growth rate can be made. The area of the Al site on the surface of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  can be estimated to exceed the area of the respective oxygen site by a factor of 1.31. Simultaneously the site area necessary for chlorine exceed that for oxygen by a factor of 1.78. Thus assuming that the Al to Cl ratio in the adsorbate is equal to 1 (Model 4) and surface is completely filled with  $\text{AlCl}_3$  the growth rate is equal to 0.74 monolayer per cycle. In all the other cases (Models 1-3) the growth rates are slower.

The growth rates normalized to that respective to Model 1 are shown in Fig.4 by broken lines. The solid line is calculated using approximation of experimental data given in Fig.3. In these calculations we assume that the growth process is a superposition of elemental acts being in accordance with Model 1 or Model 2. The

comparison of these calculations with the experimentally obtained growth rates [2] demonstrates a good agreement between them. Taking into account the growth rates measured by Oya et al. [6] for monocrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 660-780°C some interesting conclusions can be made. As one can see from Fig.4 these data agree with the growth rate calculated in accordance with Model 3. Note that the data of Ref.6 have been obtained for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grown from  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{O}_2$ . Therefore we assume that the growth rate is limited only by the process taking place during the interaction between solid surfaces and  $\text{AlCl}_3$ . Consequently the following explanation for the temperature dependence of the growth rate can be proposed.

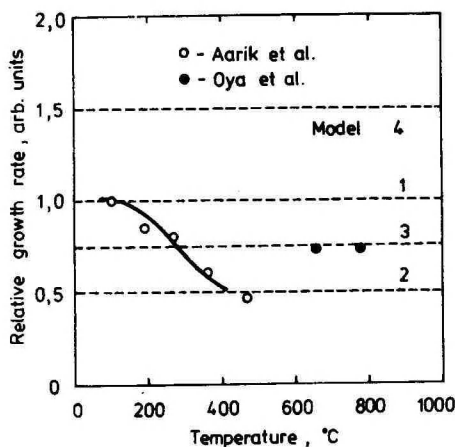


Fig.4. Relative growth rate as a function of temperature (solid line) calculated using approximation of experimental data given in Fig.3.

At temperatures 100-250°C Model 1 is the most actual. Hydroxyl groups take part in the exchange reactions. In the temperature range of 250-350°C the growth mechanism according to Model 2 becomes dominative. The decomposition of hydroxyl groups seems to be the most probable cause of this effect. The decrease of Al content in completely filled adsorbate monolayer reduces the growth rate by a factor reaching up to 2.

Since there are no hydroxyl groups on the solid surface at 350°C they should not be there at 660-780°C.

Thus, at 660-780°C  $\text{AlCl}_3$  adsorbs without exchange reactions. Consequently the growth rate can be higher than at temperatures 250-470°C because the decomposition of adsorbed  $\text{AlCl}_3$  occurs, releasing chlorines.

#### References

1. Aarik J. On the mechanism of film formation by ALE from compound sources (I). - Acta et Comm. Univ. Tartuensis, 1990, v.908, pp.47-54.
2. Aarik J., Aidla A., Jaek A., Kiisler A.-A., Tammik A.-A. Properties of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by ALE. - Acta et Comm. Univ. Tartuensis, 1990, v.908, pp.64-74.
3. Кольцов С.И. Получение и исследование продуктов взаимодействия четыреххлористого титана с силикагелем. - Х. прикл. Химии, 1969, т. 42, No.5, С. 1023-1034.
4. Pakkanen T.A., Nevalainen V., Lindblad M., Makkonen P. Surface models for  $\text{ZnS}$  thin films. Theoretical studies on the mechanism of the growth of zinc sulfide by atomic layer epitaxy techniques. - Surface Sci., 1987, v.188, No.3, pp.456-474.
5. Von Boehm H.-P., Schneider M., Arendt F. Der Wassergehalt "getrockneter" Siliciumdioxid - Oberflächen. - Z. Anorg. Allg. Chem., 1963, Bd.320, No.1-4, S.43-53.
6. Oya G., Yoshida M., Sawada Y. Growth of  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  films by molecular layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1987., v.51, No.15, pp.1143-1145.

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ ПРИ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ  
ЭПИТАКСИИ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (II)

Я. Аарик, А. Абдла, А. Яэк, А.-А. Кийслер

Резюме

С помощью кварцевых микровесов был исследован механизм роста пленок  $Al_2O_3$  при их выращивании из  $AlCl_3$  и  $H_2O$  методом послойной атомной эпитаксии. Полученные экспериментальные данные показывают, что в температурном интервале  $100-375^\circ C$  механизм роста зависит от температуры выращивания.

## PROPERTIES OF AMORPHOUS $\text{Al}_2\text{O}_3$ FILMS GROWN BY ALE.

J. Aarik, A. Aidla, A. Jaek, A.-A. Kiisler, A.-A. Tammik

Properties of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by atomic layer epitaxy from  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  at substrate temperatures 100-470°C have been investigated. It has been ascertained that the growth rate decreases while the refractive index as well as the resistance to etching increases with the increase of the growth temperature.

### Introduction.

Atomic layer epitaxy (ALE) has made a good showing as a technology for manufacturing multi-layer thin film structures, particularly electroluminescent matrix displays. Owing to the high homogeneity of the films and to the possibility of precise control over their thickness, this method can be also used for manufacturing optical coatings and microelectronic devices.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  is one of the most frequently used dielectrics in electroluminescent devices and multi-layer optical coatings. The deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on amorphous and polycrystalline substrates is reported in a number of publications [1-7]. Growth temperatures in the range of 350-500°C [2-4] have been used. The films were mainly amorphous [2,5] and they were successfully used as dielectrics in electroluminescent elements [1,4-7]. The breakdown voltage reached up to  $(4-5) \cdot 10^6$  V/cm [6]. Too high sensitivity to environment humidity has been considered to be the deficiency of these films [7]. Unfortunately there is no more detailed information about the quality of these films. At the same time  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by ALE on monocrystalline sapphire substrates

have been studied in more detail [8].

Therefore it is of significant importance to study optical and structural properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on amorphous substrates, having, in our understanding, more applications than the films on monocrystalline substrates.

### Experiment

$\text{Al}_2\text{O}_3$  films were grown using a gas transport ALE equipment. The schematic layout of the equipment is given in Fig.1. The ALE growth is taking place in a reaction chamber joined with the evaporator of source materials. The reaction chamber has also an inlet for gaseous source materials. The reaction chamber as well as the evaporator are made of stainless steel. Protective shields made of fused quartz are installed inside them to prevent the unintentional doping of the film with impurities desorbed from the walls of the growth chamber. The fluxes of transport gas and water vapour as well as the rate of differential pumping of the evaporator are regulated by the needle valves or calibrated

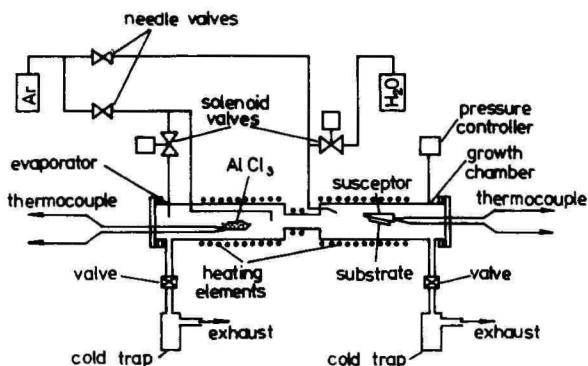


Fig.1. Schematic diagram of gas transport ALE equipment.



capillaries. The fluxes of source materials are switched by electromagnetic valves. The evaporator and the reaction chamber are heated using resistive heaters. The temperatures are measured with thermocouples.

The evacuation system consists of cold traps, vacuum valves and a rotary pump. The pressure in reaction chamber is measured with a movable-electrode pressure controller.

A controller for the ALE equipment was worked out in CAMAC standard on the basis of the personal computer "Tartu". The computer is connected to the multi-channel ADC for measuring the signals from the thermocouples, to the power supply for switching the electromagnetic valves and to the thyristor regulators of the resistive heating elements. Thus the controller simultaneously enables to stabilize the temperatures of the growth chamber and evaporator and to control the electromagnetic valves.

The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films were grown at the pressures 300-560 Pa in the temperature range of 100-470°C respectively. During the growth process the pressure and temperature were held constant with the accuracy of 20 Pa and 2°C. High purity argon was used as transport gas and  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  were used as source materials. The films were grown on glass and fused quartz substrates. The substrates were positioned in the growth chamber so that the film surface was parallel to the gas flow.

The exposition of the substrate to  $\text{AlCl}_3$  vapour, the first purge time, the exposition of the substrate to  $\text{H}_2\text{O}$  vapour and the second purge time had durations of 0.5, 1.0, 0.1 and 1.4-4.4 seconds respectively. For comparison the samples under the conventional chemical vapour deposition (CVD) conditions were grown on the same equipment.

The structure of the films was studied using the X-ray diffractometry and high energy electron diffraction (HEED). The structural perfection was studied by testing the etching rate of layers in the 5% HF water solution

[9].

Refractive index, thickness and thickness gradient of the grown layers were determined from spectral oscillations of the optical transmission, measured with a spectrophotometer "Specord M40". To determine the thickness gradient the diameter of the beam in the spectrophotometer was reduced down to 4 mm by the use of an additional diaphragm.

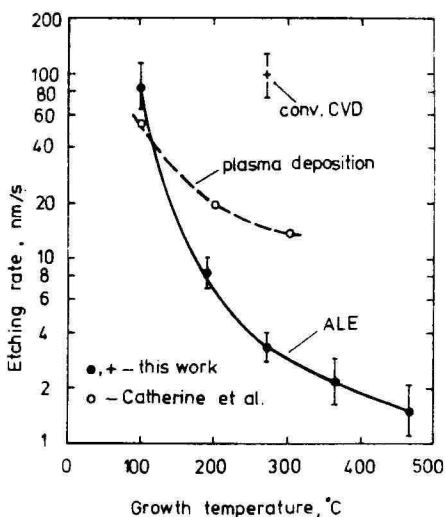


Fig.2. Etching rate of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films grown by plasma deposition [9], by conventional CVD and by ALE as a function of growth temperature.

#### Results and discussion.

The X-ray and HEED analysis show that all the obtained films, including films grown under the CVD conditions, are amorphous. However, as can be concluded from the study of the etching rate of the films (Fig.2),

the structural perfection strongly depends on the growth conditions. The films of the highest resistance to etching were produced under the ALE conditions at the highest growth temperature.

The refraction index and the thickness of the films were determined from the spectra of the optical transmission, using equation deduced by Hakki and Paoli [10]:

$$(T_{\max}/T_{\min})^{1/2} = \frac{1 + (R_1 R_2)^{1/2} \exp(-\alpha d)}{1 - (R_1 R_2)^{1/2} \exp(-\alpha d)} \quad (1)$$

where  $T_{\max}$  and  $T_{\min}$  are the intensities corresponding to the maximums and minimums of the transmission spectrum,  $R_1$  and  $R_2$  are the reflection coefficients on the surfaces environment-film and film-substrate, respectively,  $\alpha$  is the absorption coefficient and  $d$  is the thickness of the film.

$R_1$  and  $R_2$  can be expressed by the refraction indexes of the film  $n$ , the environment  $n_0$  and the substrates  $n_s$ :

$$R_1^{1/2} = (n - n_0)/(n + n_0), \quad (2)$$

$$R_2^{1/2} = (n - n_s)/(n + n_s). \quad (3)$$

Neglecting the optical absorption in the film it is easy to get the following equation:

$$n^2 - n(T_{\max}/T_{\min})^{1/2}(n_0 + n_s) + n_0 n_s = 0. \quad (4)$$

Solution of this equation gives:

$$n = (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}(n_0 + n_s)/2 \pm \left[ ((T_{\max}/T_{\min})(n_0 + n_s)^2 - 4n_0 n_s)^{1/2} / 2 \right] \quad (5)$$

The values of the refraction indexes calculated using formula (5) and averaged over the spectral region

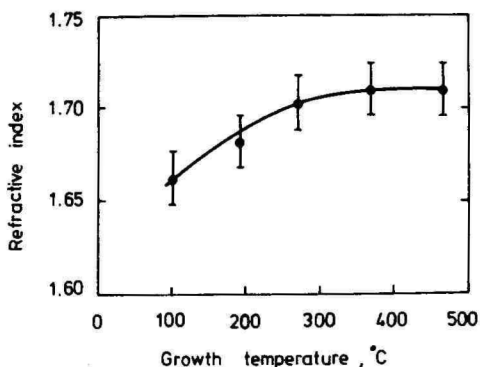


Fig.3. Refractive index averaged over the spectral range of 450-700 nm as a function of growth temperature.

of 400-700 nm are shown in Fig.3. The error of experimental data do not exceed 2-3%. The main cause for it was the error of determination of  $n_g$ .

It is significant that  $n$  increases with the increase of the growth temperature. This result completely agrees with the data about the resistance to the etching of films and evidently indicates the increase of the packing density when the growth temperature increases. The maximum value of the refraction index is  $1.71 \pm 0.04$  for the films grown at the temperatures 360-470°C. This value is close to that, obtained for monocrystalline samples and equal to  $1.76 \pm 0.03$  [8].

Using the obtained value of  $n$  the thickness of the film was calculated from the spectral intervals between the nearest interference maximums and minimums. As follows from Fig.4 the thickness uniformity of the films grown under ALE conditions does not exceed 5% against nearly 100% for the films grown under conventional CVD conditions.

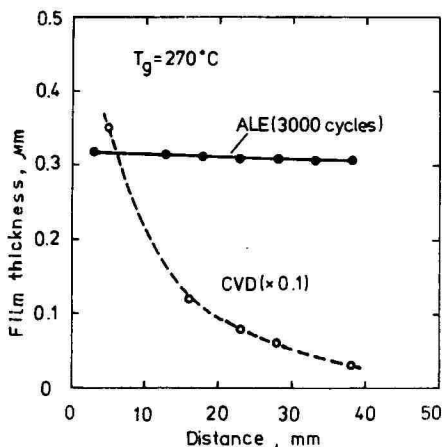


Fig.4. Film thickness as a function of coordinate parallel to gas flow.

The weak dependence of the film thickness on the coordinate parallel to the gas flow under the ALE conditions and the very weak dependence of the film thickness on the flux intensity of source materials gives us a real evidence about the ALE conditions being fulfilled.

As confirmed experimentally, the thickness of the film is strictly proportional to the number of cycles. Consequently the increment of thickness per cycle  $\Delta d$  is an appropriate parameter for describing the growth process. From Fig.5 one can conclude that  $\Delta d$  decreases from 0.12 to 0.06 nm with the increase of the growth temperature in the range of 100-465°C. Such behaviour of  $\Delta d$  can be explained by the increase of the desorption of the absorbed source materials taking place during the purge time and/or by the lessening of the surface density of the constituents of film material in the adsorbate monolayer at high temperatures.

It should be stated that the chemisorbed monolayer is completely filled during the exposition time because

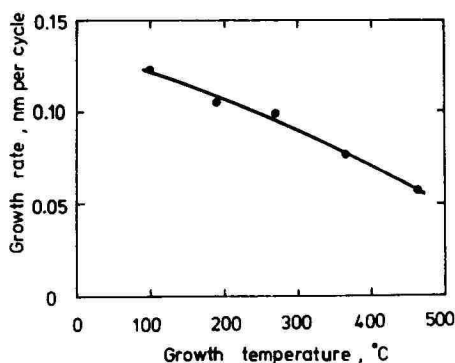


Fig.5. Growth rate averaged over 6000 ALE cycles as a function of growth temperature.

no dependence of  $\Delta d$  on the incident flux intensity was observed. In this connection we must take into consideration that in the case of adsorption of  $\text{AlCl}_3$ , similarly to  $\text{ZnCl}_2$  [11], a part of sites assigned to metallic ions may be blocked by chlorines. These sites can be exposed to the metallic atoms only after the exchange reaction between the adsorbed chloride and incident hydride. Thus the exchange reactions or decomposition of adsorbed source material during the exposition of the solid surface to the  $\text{AlCl}_3$  vapour determine the growth rate most significantly.

It can not be excluded that a certain decrease of  $\Delta d$  at higher temperatures is connected with the ordering of bond orientations in adsorbate leading to the decrease of the density of adsorbed particles. The increase of the film perfection with the increase of the growth temperature is in favour of this supposition. A more detailed mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film formation is described in a separate publication [12].

#### Conclusions.

Amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films were produced by atomic layer

epitaxy in the temperature range of 100-465<sup>0</sup>C. The increment of thickness per cycle monotonously decreases with the increase of the growth temperature and is 0.12 and 0.06 nm at the temperatures 100 and 465<sup>0</sup>C respectively. At the same time the resistance of the film to etching and its refraction index increase. The value of the refraction index at the temperatures above 360<sup>0</sup>C is 1.71 and weakly depends on the growth temperature.

#### Acknowledgements

The authors are grateful to A. Haav for the X-ray measurement and to T. Uustare for the HEED studies.

#### References

1. Suntola T., Antson J., Pakkala A., Lindfors S. Atomic layer epitaxy for producing EL-thin films. - SID 80 Digest, 1980, pp.108-109.
2. Tanninen V.-P., Oikkonen M., Tuomi T.O. X-ray diffraction study of thin electroluminescent ZnS films grown by atomic layer epitaxy. - Phys. Stat. Sol.(a), 1981, v. 67, No.2, pp.573-583.
3. Tanninen V.-P., Oikkonen M., Tuomi T.O. Comparative study of the crystal phase, crystallite size and microstrain in electroluminescent ZnS:Mn films grown by atomic layer epitaxy and electron beam evaporation. - Thin Solid Films, 1983, v.109, No.3, pp.283-291.
4. Busse W., Gumlich H.-E., Törnqvist R.O., Tanninen V.-P. Zero-phonon lines in electroluminescence and photoluminescence of ZnS:Mn thin films grown by atomic layer epitaxy. - Phys. Stat. Sol. (a), 1983,

v.76, No.2, pp.553-558.

5. Tanninen V.-P., Tuomi T., Typpi M.C., Törnqvist R.O., Suntola T., Antson J., Pakkala A., Lindfors S. Luminescence and X-ray studies of ac-electroluminescent ZnS:Mn thin film structures. - Proc. of the Eighth Internat. Vacuum Congress, 1980, v.1, pp.401-404.
6. Suntola T., Antson J., Pakkala A., Lindfors S. Electroluminesenssinäytöt - uutta puolijohdetekniikka. - Sähkö, 1980, v. 53, No.12, pp.368-371.
7. Antson J. Atomic layer EL devices: Present status. - SID 82 Digest, 1982, pp.124-125.
8. Oya G., Yoshida M., Sawada Y. Growth of  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films by molecular layer epitaxy. - Appl. Phys. Lett., 1987, v.51, No.15, pp.1143-1145.
9. Catherine Y., Talebian A. Plasma deposition of aluminium oxide films. - J. Electron. Mater., 1988, v. 17, No.2, pp.127-134.
10. Hakki B.W., Paoli T.L. CW degradation at 300K of GaAs double - heterostructure junction lasers. II. Electronic gain (E). - . Appl. Phys., 1973, v.44, No.9, pp.4113-4119.
11. Pakkanen T.A., Nevalainen V., Lindblad M., Makkonen P. Surface models for ZnS thin films. Theoretical studies on the mechanism of the growth of zinc sulfide by atomic layer epitaxy techniques. - Surface Sci., 1987, v.188, No.3, pp.456-474.
12. Aarik J., Aidla A., Jaek A., Kiisler A.-A. On the mechanism of film formation by ALE from compound sources. (II). - Acta et Comm. Univ. Tartuensis, 1990, v.908, pp.55-63.



# СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $Al_2O_3$ ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ АТОМНОЙ ЭПИТАКСИИ

Я. Аарик, А. Айдла, А. Яэк, А.-А. Кийслер, А.-А. Таммик

## Резюме

Методом послойной атомной эпитаксии получены аморфные пленки  $Al_2O_3$  в температурном интервале  $100-465^{\circ}C$ . Прирост толщины пленки за один цикл монотонно убывает с повышением температуры выращивания и составляет 0,12 и 0,06 нм при температурах 100 и  $465^{\circ}C$  соответственно. В то же время показатель переломления пленки и ее резистивность к травлению увеличиваются. Значение показателя переломления пленок выращенных при температурах выше  $360^{\circ}C$  доходит до 1,71 и слабо зависит от температуры выращивания.

# ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ТОЛЩИНЫ АКТИВНОГО СЛОЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРОВ

В.П. Васильченко, Л.Л. Матизан, А.К. Каск

Рассматриваются факторы, влияющие на яркость при изменении толщины слоя сульфида цинка в тонкопленочных электролюминесцентных индикаторах. Показано, что существует оптимальная толщина для получения максимальной яркости, приведены соответствующие формулы для расчета.

В связи с широким внедрением в производстве различных систем на основе тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов (ТПЭЛИ) для разработчиков представляет большой интерес связь между параметрами слоев ТПЭЛИ и его электрофизическими и оптическими характеристиками, в частности, возможность получения максимальной яркости при заданном рабочем напряжении. Связь между параметрами диэлектрических слоев и максимальной яркостью подробно рассмотрена в работе [1]. Интерес представляет также зависимость яркости от толщины активного слоя сульфида цинка. Обычно, при выборе толщины активного слоя ( $d_a$ ) приходится исходить из двух противоречивых требований. С одной стороны, при уменьшении  $d_a$  уменьшается пороговое напряжение свечения, и появляется кажущаяся возможность получить большую яркость при данном рабочем напряжении, приложенном к ТПЭЛИ.

Действительно,

$$B = \eta Q, \quad (1)$$

где  $\eta$  - квантовый выход электролюминесценции;

$Q$  - переносимый через ТПЭЛИ заряд.

Как показано в [2],

$$Q = 2C_d(U_0 - U_{np} \frac{C_a + C_g}{C_g}), \quad (2)$$

где  $C_a$  и  $C_g$  - емкости активного слоя и диэлектрика;  
 $U_0$  - напряжение, приложенное к ТПЗЛИ;  
 $U_{np}$  - напряжение на активном слое, при котором начинается свечение.

Подставляя в (2) значения  $C_g = \epsilon_g \epsilon_0 S / d_g$  и  $C_a = \epsilon_a \epsilon_0 S / d_a$ , а также  $U_{np} = E_{np} d_a$  (здесь  $\epsilon_g$  и  $\epsilon_a$  - диэлектрические константы для диэлектрика и активного слоя соответственно,  $S$  - площадь образца, а  $E_{np}$  - напряженность поля в активном слое, при котором начинается прохождение активного тока и свечение), получим

$$Q = \frac{2 \epsilon_0 S}{d_g} (U_0 \epsilon_g - E_{np} \epsilon_a d_g) - \frac{2 \epsilon_0 \epsilon_g S}{d_g} E_{np} d_a. \quad (3)$$

Из (3) видно, что уменьшение  $d_a$  приводит к увеличению переносимого заряда  $Q$  при том же рабочем напряжении  $U_0$ , а соответственно и к увеличению яркости.

С другой стороны, как показано в работе (3), квантовый выход  $\eta_v \sim d_a$ , и уменьшение  $d_a$  приводит к его уменьшению, а следовательно, и к уменьшению яркости. Таким образом, уменьшение  $d_a$  может дать некоторое повышение яркости, но это не обязательно будет максимально возможная яркость при данном рабочем напряжении.

Вернемся снова к формуле (3). Первый член и коэффициент при  $d_a$  представляют собой константу при данном рабочем напряжении для конкретно выбранных диэлектрических слоев, поскольку  $E_{np}$  для сульфида цинка, как показывает эксперимент и анализ литературных данных, величина практически постоянная, составляющая 130 В/мкм. Введем новые обозначения в формулу (3) и получим

$$Q = k_1 - k_2 d_a. \quad (4)$$

Тогда

$$B \sim k_1 d_a - k_2 d_a^2. \quad (5)$$

Последнее выражение представляет собой уравнение параболы, максимум которой находится в точке с  $d_{aex}=k_1/2k_2$  или

$$d_{aex} = \frac{U_0}{2E_{пр}} - \frac{\varepsilon_a d_g}{2\varepsilon_g} . \quad (6)$$

Формула (6) дает толщину активного слоя, при которой будем иметь максимальную яркость при прочих фиксированных параметрах.

Следует отметить, что пропорциональность квантового выхода толщине нарушается при малых толщинах активного слоя. При приближении к толщине т.н. "мертвого слоя", который составляет для сульфида цинка 0,1 - 0,2 мкм, квантовый выход падает более круто практически до нуля. С учетом этого факта важным является также нахождение оптимальной толщины, т.к. это позволяет получить большие яркости при более толстых слоях. Кроме того, как следует из формул (3) и (5), с уменьшением толщины будет падать крутизна вольт-яркостной характеристики (ВЯХ). При увеличении толщины выше оптимальной мы получим большую крутизну, однако начнем проигрывать в яркости.

В качестве примера может служить работа [4], где толщина активного слоя была выбрана 0,3 мкм. Расчет по приведенным в этой работе данным показывает, что при рабочем напряжении 200В большую яркость удалось бы получить при толщине сульфида цинка 0,7 мкм. При этом удалось бы почти в 2 раза повысить крутизну ВЯХ. Толщина 0,3 мкм будет оптимальной, если рабочее напряжение прибора не превышает 100В.

## LITERATURA

1. Howard W.E. The importance of insulator properties in a thin-film electroluminescent device. - IEEE Trans. Electron Dev., 1977, v.ED-24, No.7, pp.903-908.
2. Васильченко В.П., Матисен Л.Л., Войханский М.А. Тонкопленочные электролюминесцентные конденсаторы при импульсном возбуждении. - Учен. зап. Тартуск. ун.-та, 1987, в. 779, с.32-49.
3. Васильченко В.П., Фок М.В., Матисен Л.Л., Войханский М.А. О возможности рекомбинационного механизма возбуждения Mn в тонкопленочных электролюминесцентных структурах на основе Zn-Mn. - Учен. зап. Тартуск. ун.-та, 1989, в.867, с.6-24.
4. Sano K., Nunumura K., Koyama N. A novel TFEL device using a high-dielectric-constant multilayer ceramic substrate. - IEEE Trans. Electron Dev., 1986, v.ED-33, No.8, pp.1155-1158.

## THE CHOISE OF ACTIVE LAYER OPTIMUM THICKNESS IN THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT DEVICES

V.Vasilchenko, L.Matisen, A.Kask

### Summary

The dependence of main properties of AC electroluminescence structure on thickness of ZnS layer is described.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА ТУЛИЯ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

В.Е. Родионов, М.Я. Рахлин, А.А. Золотовский

На примере моделирования люминесценции иона тулия в сульфиде цинка описан модифицированный квантово-химический метод расчета интенсивности полос люминесценции для кластера, включающего ион тулия, в зависимости от его строения, симметрии и геометрии.

Люминесцентные свойства ионов редкоземельных элементов (РЗИ) в различных матрицах интенсивно изучаются в настоящее время на эмпирическом и теоретическом уровнях в связи с широким использованием их в различных опто-электронных устройствах. При этом, отмечается повышенный интерес к исследованию поведения РЗИ в сульфиде цинка, как перспективной системы для реализации цветных электролюминесцентных дисплеев. Однако, методологически вопрос о поведении РЗИ в сульфиде цинка проработан недостаточно. В работе [1] в рамках двух квантово-химических методов-нерелятивистского Хартри-Фока-Слэтеровского вариационного и релятивистского Дирак-Слэтеровского рассчитаны электронная структура, равновесная геометрия, энергетические уровни и некоторые спектроскопические характеристики иона тулия в сульфиде цинка в кластерном приближении. Следует отметить, что приведенные методика и расчеты являются более точными по сравнению с методом теории кристаллического поля (ТКП), так как позволяют моделировать размер кластера, оценить константу спин-орбитального взаимодействия, а также учесть эффекты примешивания 5d-орбиталей иона  $Tm^{3+}$  к орбиталям лигандов в кластере. Полученная многоэлектронная схема энергетических уровней рассматриваемого кластера соответствует

экспериментальному спектру с высокой точностью порядка  $250 \text{ см}^{-1} \approx 0,031 \text{ эВ}$ . В работе [2] подчеркивается, что сопоставление экспериментальной схемы уровней с теоретической является лишь первым этапом интерпретации спектров, так как одна часть экспериментально определяемых уровней проявляется только для уровней, лежащих в области прозрачности материалов матрицы, а другая часть может иметь вообще другую природу, например, самоактивированные полосы в ZnS. Необходимо учитывать ширину и интенсивность полос излучения и изменение этих параметров от типа матрицы и внешних условий.

В настоящей работе для расчета вероятностей и интенсивностей оптических переходов иона тулия в кристаллической решетке сульфида цинка использован метод МО ЛКАО в рамках приближения Рутана. Использование данного метода позволяет последовательно и наиболее просто учесть влияние симметрии ближайшего окружения иона тулия, варьирования состава и геометрии этого окружения на оптические свойства  $\text{Tm}^{3+}$  в сульфиде цинка.

В качестве модели для описания поведения иона тулия в сульфиде цинка выберем кластер, содержащий ион  $\text{Tm}^{3+}$  в центре кластера, окруженного лигандными атомами серы и (или) галогенида ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ). При этом, влиянием второй координационной сферы пренебрегаем, используя тот факт, что в случае расчета расщепления и сдвига энергетических уровней ионов в ZnS [3], величина возмущения, вызванного влиянием второй координационной сферы, мала. По этой же причине [4] можно пренебречь возмущением, связанным с влиянием оборванных связей на границе "кластер-решетка", и "учесть" его путем "отфильтровывания" орбиталей, моделирующих разорванные связи.

Выбор общей и местной систем координат, нумерация лигандов и ориентация их  $\sigma$  и  $\pi$  - орбиталей для тетраэдрического комплекса приведены на рис.1. При указанном выборе систем координат единичные векторы локальных систем координат лиганда и общей системы координат определяются следующими соотношениями:

1-й лиганд (a/2; a/2; a/2)

2-й лиганд (-a/2; a/2; a/2)

$$\vec{e}_x(-1/\sqrt{6}; -1/\sqrt{6}; 2/\sqrt{6})$$

$$\vec{e}_x(1/\sqrt{6}; -1/\sqrt{6}; -2/\sqrt{6})$$

$$\vec{e}_y(1/\sqrt{2}; -1/\sqrt{2}; 0)$$

$$\vec{e}_y(-1/\sqrt{2}; -1/\sqrt{2}; 0)$$

$$\vec{e}_z(1/\sqrt{3}; 1/\sqrt{3}; 1/\sqrt{3})$$

$$\vec{e}_z(-1/\sqrt{3}; 1/\sqrt{3}; -1/\sqrt{3})$$

3-й лиганд (a/2; a/2; a/2)

4-й лиганд (-a/2; -a/2; a/2)

$$\vec{e}_x(-1/\sqrt{6}; 1/\sqrt{6}; -2/\sqrt{6})$$

$$\vec{e}_x(1/\sqrt{6}; 1/\sqrt{6}; 2/\sqrt{6})$$

$$\vec{e}_y(1/\sqrt{2}; 1/\sqrt{2}; 0)$$

$$\vec{e}_y(-1/\sqrt{2}; 1/\sqrt{2}; 0)$$

$$\vec{e}_z(1/\sqrt{3}; -1/\sqrt{3}; -1/\sqrt{3})$$

$$\vec{e}_z(-1/\sqrt{3}; -1/\sqrt{3}; 1/\sqrt{3})$$

В данной системе координат волновые функции атомов, входящих в кластер (например,  $\text{TmS}_4$ ), по непроводимым представлениям группы симметрии  $T_d$  могут быть записаны в виде представленном в таблице 1.

С учетом того, что МО кластера должны преобразовываться по одному и тому же закону для данного неприводимого представления, волновые функции этих МО, построенные на АО в соответствии с таблицей 1, могут быть записаны в виде:

$$\psi_i = \alpha_i f_i + \beta_{ij} x_{ij}$$

где  $\alpha_i$  и  $\beta_{ij}$  - некоторые коэффициенты, обозначаемые обычно  $C_{ij}$  и определяющие вклад данной АО в МО. Для определения коэффициентов  $C_{ij}$  используем вариационный принцип, т.е. условие минимума энергии системы в основном состоянии [5]. Найденные собственные значения энергии и наборы коэффициентов  $C_{ij}$  для каждой одноэлектронной МО представлены в таблице 2.

Аналогичные наборы одноэлектронных МО и соответствующих этим МО энергий получены в случае кластеров, обладающих симметрией  $C_{3v}$  ( $\text{TmX}_3\text{S}$  или  $\text{TmX}_3\text{VS}$ ) и  $C_2$  ( $\text{TmF}_2\text{S}_2$ ).

Для использования техники Рака [6] при построении многоэлектронных МО необходимо перейти от базиса волновых функций к базису сферических функций, описывающих АО. Этот переход возможен при учете малости вырождения и



Атомные орбитали  $Tm^{3+}$  и групповые орбитали лигандов

Таблица 1

Непроводимое представление	Атомная орбиталь центрального атома	Групповые орбитали лигандов
$A_2$	$f_1 = f_{xyz}$	
$A_1$		$x_1 = 1/2(\phi_{1s} + \phi_{2s} + \phi_{3s} + \phi_{4s}),$ $x_2 = 1/2(\phi_{1z} + \phi_{2z} + \phi_{3z} + \phi_{4z}),$
$T_2$	$f_2 = f_x^3$ $f_3 = f_y^3$ $f_4 = f_z^3$	$x_3 = 1/2(\phi_{1z} - \phi_{2z} + \phi_{3z} - \phi_{4z}),$ $x_4 = 1/2(\phi_{1z} + \phi_{2z} - \phi_{3z} - \phi_{4z}),$ $x_5 = 1/2(\phi_{1z} - \phi_{2z} - \phi_{3z} + \phi_{4z}),$ $x_6 = 1/4(\pi_{1x} - \pi_{2x} + \pi_{3x} - \pi_{4x}) + \sqrt{3}/4(-\pi_{1y} + \pi_{2y} - \pi_{3y} + \pi_{4y}),$ $x_7 = 1/4(\pi_{1x} + \pi_{2x} - \pi_{3x} - \pi_{4x}) + \sqrt{3}/4(\pi_{1y} + \pi_{2y} - \pi_{3y} - \pi_{4y}),$ $x_8 = 1/2(\pi_{1x} - \pi_{2x} - \pi_{3x} + \pi_{4x}),$
$T_1$	$f_5 = f_x(y^2 - z^2)$ $f_6 = f_y(z^2 - x^2)$ $f_7 = f_z(x^2 - y^2)$	$x_9 = \sqrt{3}/4(\pi_{1x} - \pi_{2x} + \pi_{3x} - \pi_{4x}) + 1/4(\pi_{1y} - \pi_{2y} + \pi_{3y} - \pi_{4y}),$ $x_{10} = \sqrt{3}/4(\pi_{1x} - \pi_{2x} + \pi_{3x} - \pi_{4x}) + 1/4(-\pi_{1y} - \pi_{2y} + \pi_{3y} + \pi_{4y}),$ $x_{11} = 1/2(\pi_{1y} - \pi_{2y} - \pi_{3y} + \pi_{4y})$

где  $f_i$  - волновые функции центрального иона, а  $\phi_j$  и  $\pi_j$  - волновые функции атомов лиганда, в качестве которых выбраны функции, соответствующие  $\phi$  и  $\pi$ -орбиталям. При этом, для спецификации лиганда, к которому относится данная орбиталь, она снабжается соответствующим индексом. Например,  $\pi_{1x}$  обозначает  $\pi$ -функцию лиганда 1, ориентированную параллельно оси  $x$  местной системы координат.

Собственные значения энергии и наборы коэффициентов  $C_{ij}$

Таблица 2

Молекулярная орбиталь	Одноэлектронная энергия МО, а.с.	Коэффициенты $C_{ij}$		
$\Psi_1 = \alpha_1 f_1 +$ $+ \beta_{11} \times_{11} + \beta_{12} \times_2$ ( $A_1$ )	$E_1 = -15,57$ $E_2 = -14,58$ $E_3 = 0,3166$	0,9987 -0,04171 0,02918	0,03533 0,9881 -0,1499	0,03254 0,8324 0,5532
$\Psi_2 = \alpha_2 f_2 +$ $+ \beta_{23} \times_3 + \beta_{26} \times_6$ ( $T_2$ )	$E_1 = -12,09$ $E_2 = -14,93$ $E_3 = -4,353$	0,9842 -0,1788 0,0072	0,09498 -0,9948 0,0357	0,00936 -0,1535 0,9881
$\Psi_3 = \alpha_3 f_3 +$ $+ \beta_{34} \times_4 + \beta_{37} \times_7$ ( $T_2$ )	$E_1 = 19,63$ $E_2 = 14,71$ $E_3 = -3,026$	0,9467 -0,3205 0,0329	0,3129 0,9482 -0,0544	0,0745 -0,1644 0,9836
$\Psi_4 = \alpha_4 f_4 +$ $+ \beta_{45} \times_5 + \beta_{48} \times_8$ ( $T_2$ )	$E_1 = -15,11$ $E_2 = -16,75$ $E_3 = -4,936$	0,9213 -0,3907 -0,055	0,5702 0,8206 -0,0385	0,0034 0,0479 0,9988
$\Psi_5 = \alpha_5 f_5 + \beta_{59} \times_9$ ( $T_1$ )	$E_1 = -17,92$ $E_2 = -1,892$	0,9999 -0,00107	0,0684 0,9977	
$\Psi_6 = \alpha_6 f_6 + \beta_{6,10} \times_{10}$ ( $T_1$ )	$E_1 = -14,55$ $E_2 = -5,172$	1,0000 0,0053	0,2396 0,9709	
$\Psi_7 = \alpha_7 f_7 + \beta_{7,11} \times_{11}$ ( $T_1$ )	$E_1 = -14,24$ $E_2 = -1,726$	1,0000 -0,0075	0,06733 -0,9977	

расщепления уровней энергии одноэлектронных МО. Так как к вырожденным состояниям можно применять любое невырожденное линейное преобразование, то можно осуществить переход от базиса волновых функций симметрии  $T_d$  в выбранной системе координат (рис.1) к базису сферических функций [5]:

$$\Psi_i(x, y, z) = \Psi_i(r, \theta, \varphi).$$

После перехода к базису сферических функций многоэлектронные МО кластера строим на основе одноэлектронных МО с использованием техники Рака. При этом следует учесть, что электронная конфигурация иона тулия ( $Tm^{3+}$ ) соответствует  $f^{12}$ , что эквивалентно электронной конфигурации  $f^2$ . Поэтому в случае иона тулия в качестве многоэлектронных МО можно строить двухэлектронные МО, используя правило сложения моментов и коэффициенты Клебша-Гордона [2] в виде:

$$\Phi(L, M_L) = \sum_{m_1+m_2=M_L} C_{m_1 m_2} \cdot \Psi_{m_1} \Psi_{m_2}, \quad (1)$$

где  $\Psi_{m_1}$  и  $\Psi_{m_2}$  - одноэлектронные МО, соответствующие расположению электронов на орбиталях  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$  с проекцией орбитальных моментов  $m_1$  и  $m_2$ , а  $C_{m_1 m_2}$  - коэффициенты Клебша-Гордона для атомных орбиталей свободного иона.

Такое приближение в качестве нулевого может быть принято с учетом малости коэффициентов примешивания групповых орбиталей лиганда и малости расщепления МО. Положительным в таком рассмотрении остается и возможность сохранить для многоэлектронных МО терминологию и обозначения термов свободного иона. В качестве уровней энергии многоэлектронных  $MO\Phi(L, M_L)$  для повышения точности расчета интенсивностей можно использовать эмпирические значения для иона тулия в кристаллической решетке  $ZnS$ . Излучение (люминесценция) в видимой области спектров  $f$ -элементов, в том числе  $Tm^{3+}$  ( $f^{12}$ ), связано с электрическими дипольными переходами между состояниями, опи-

сываемыми полученными многоэлектронными МО. Тогда интенсивность электродипольных переходов между состояниями  $\Phi_i$  и  $\Phi_j$  можно записать:

$$P_{ij} = 4\pi^2/h^2 \rho(\omega) |W_{ij}|^2, \quad (2)$$

где вероятность соответствующих переходов

$$W_{ij} = 4K^3/3h \langle \Phi_i | Q_{1q} | \Phi_j \rangle$$

и  $K = \omega / c$  волновой вектор,

$Q_{1q}$  - оператор электрически-дипольного перехода

$$Q_{1q} = -e \sum_i r_i C_{1q}(\theta_i; \varphi_i),$$

а

$$C_{1q}(Q_i, \varphi_i) = \sqrt{4\pi/3} (-1)^m \sqrt{(2q+1)(q-1)!/2(q+1)!}$$

$$\sin \theta_i \psi [P_q(\cos \theta_i)] / \sqrt{1 \cos \theta_i},$$

где  $P_q(\cos \theta_i)$  - полином Лежандра.

Однако электрически-дипольные  $f-f$  - переходы запрещены правилом Лапорта, как переходы между уровнями одной и той же четности. Запрет переходов между состояниями  $f-f$  снимается примешиванием орбиталей лигандов. Запрет переходов между состояниями с различными спинами (интеркомбинационные переходы) снимается примешиванием функций третьего терма за счет спин орбитального взаимодействия. Условия отличия от нуля матричных элементов спин-орбитального взаимодействия  $\Delta J=0$ ;  $\Delta L=1$ ;  $\Delta S=1$ ;  $\Delta M_J=0$ . Таким образом, интеркомбинационные переходы возможны между термами, у которых спин отличается на единицу. Например, рассмотрим схему расчета, описываемыми МО  $\Phi(^1D_2)$  и  $\Phi(^3H_5)$ . Так как, мультиплетность названных термов равна соответственно 1 и 3, то  $\Delta S \neq 0$  и

Расчетные интенсивности ( $10^{-15}$  эрг/с) излучения иона  $Tm^{3+}$  в сульфиде цинка

Таблица 3

Кластер	Переходы		$\Sigma I_i$	Переходы						$\Sigma I_j$	$\Sigma I_j$
	$^1D_2 \rightarrow ^3H_5$	$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$		$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	$^1D_2 \rightarrow ^3F_2$	$^1D_2 \rightarrow ^3F_3$			
$TmS_4$	238,2	664,6	902,8	120,5	199,3	116,3	72,2	58,9	567,2	1,59	
$TmS_3V$	1781,8	5765,3	7547,1	837,0	1473,2	846,7	617,9	456,9	4231,6	1,78	
$TmS_3Cl$	2062,9	6440,1	8503,0	1023,4	1720,8	1088,1	709,2	576,4	5127,9	1,66	
$TmS_3F$	1531,2	5531,0	7062,2	707,1	1262,1	816,8	588,0	477,2	3851,2	1,83	
$TmS_3Br$	2492,6	7065,2	9557,8	1260,3	2085,1	1236,0	733,8	630,0	5925,2	1,60	
$TmS_2F_2$			7459,15						3883,71	1,92	
$TmSF_3$			6896,87						4452,31	1,53	
$TmVF_3$			1016,035						686,4	1,480	

интеркомбинационный переход  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5$  запрещен. Поэтому в соответствии с теорией возмущений рассмотрим подмешивание к волновой функции  $\Phi_I({}^1D_2)$  за счет спин-орбитального взаимодействия состояния с волновой функцией  $\Phi_J({}^3F_2)$  переход между которым и состоянием  ${}^3H_5$  разрешен по спину. Для учета этого взаимодействия необходимо рассчитать матричный элемент

$$\langle \Phi_I({}^1D_2) | \xi \vec{e}_i \vec{S} | \Phi_J({}^3F_2) \rangle,$$

который определяет в первом приближении волновую функцию состояния  ${}^1D_2$  в виде:

$$\Phi^{(1)}({}^1D_2) = \Phi^0({}^1D_2) + \alpha \Phi^0({}^3F_2), \quad (3)$$

$$\langle \Phi^0({}^1D_2) | \xi \vec{e}_i \vec{S} | \Phi^0({}^3F_2) \rangle$$

$$\text{где } \alpha = \frac{\langle \Phi^0({}^1D_2) | \xi \vec{e}_i \vec{S} | \Phi^0({}^3F_2) \rangle}{E({}^1D_2) - E({}^3F_2)}, \quad (4)$$

После чего может быть рассчитана вероятность электрорически-дипольного момента между возмущенным ( ${}^1D_2$ ) состоянием и состоянием  ${}^3H_5$ . При этом, величина константы спин-орбитального взаимодействия принималась равным экспериментальному значению  $2689 \text{ см}^{-1}[1]$ .

Результаты расчета и их обсуждение.

По вышеописанной схеме нами рассчитаны вероятности и интенсивности излучения иона  $Tm^{3+}$  в сульфиде цинка следующих электро-дипольных переходов:

$$\text{"синих": } {}^1D_2 \rightarrow {}^3H_5, {}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6,$$

$$\text{"красных": } {}^1D_2 \rightarrow {}^3F_2, {}^1D_2 \rightarrow {}^3F_3, {}^1G_4 \rightarrow {}^3H_4, \\ {}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6, {}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6.$$

В качестве кластера, для которого моделировались соответствующие переходы, были выбраны:

$[TmS_4]$  - симметрия  $T_d$ :  $[TmS_3VS]$ ,  $[TmX_3VS]$

$[TmSX_3]$  - симметрия  $G_{3v}$ , а X - атомы галогенидов: фтор, хлор или бром;

$[TmF_2S_2]$  - симметрия  $G_{2v}$ .

Расстояния между центральным ионом и атомами лиганда в кластере варьировали от полуторного до половинного термодинамически равновесного расстояния "цинк-сера" в сфалеритной решетке сульфида цинка.

Результаты расчета интенсивностей вышеуказанных переходов с изменением межатомного расстояния для различных кластеров приведены в таблице 3. Данные по рассчитанным интенсивностям соответствующих переходов при варьировании состава кластеров приведены в таблице 4.

Анализ полученных результатов позволяет сделать некоторые заключения в отношении влияния варьирования и геометрии кластера на расчетные интенсивности переходов и сопоставить их с имеющимися экспериментальными данными по люминесценции РЗИ в цинксульфидной матрице.

Расчетная интенсивность по люминесценции  $Tm^{3+}$  и в "синей" и "красной" областях спектра, а также отношение сумм интенсивностей "синих" переходов к "красным", растет с понижением симметрии комплекса в ряду  $T_d$ ,  $G_{3v}$ ,  $G_{2v}$  и заменяет части атомов серы на атомы галогенида или вакансию. Особенно резко растут вышеуказанные величины при переходе от кластера  $[TmS_4]$  к  $[TmS_3X]$ , что связано с максимальной перестройкой в заселенности МО и возрастании степени "ковалентности" связи "центральный ион-атом лиганда". При этом, в соответствии с расчетными данными растут коэффициенты примешивания у АО галогенидов в то время как вклад АО атомов серы в МО кластера мал и изменяется незначительно. Это свидетельствует в пользу факта значительного влияния степени "ковалентности" связи "центральный ион-атом галогенида" на интенсивность рассматриваемых переходов. Факт неожиданный с точки зрения связей в галогенидах РЗИ.

Интересная зависимость расчетных интенсивностей

излучения проявляется в рамках модели кластера одной и той же симметрии ( $O_{3v}$ ) при изменении атома располагающегося по оси третьего порядка ( $X=F, Cl, Br, Vs$ ). Интенсивность и "синих" и "красных" переходов растет при переходе от фтора к бромю при неизменном расстоянии между атомами в кластере. В рассматриваемом ряду галогенидов эффективный радиус орбитали атома лиганда растет. Это приводит к большему перекрытию АО и возрастанию вероятности нахождения электрона  $Tm^{3+}$  на АО галогенида, что выражается в уменьшении коэффициентов примешивания от АО иона тулия и увеличению этих коэффициентов от АО в рассматриваемом ряду галогенидов. Так как коэффициенты примешивания определяют согласно (4) вероятности, а следовательно интенсивности соответствующих переходов. Аналогичная ситуация создается при варьировании расстояния в кластере неизменного состава и симметрии, когда атом галогенида приближается к иону тулия вдоль оси  $C_3$ .

Отношение интенсивностей "синих" переходов к "красным" растет в обратной последовательности рассматриваемого ряда галогенидов, что соответствует наблюдаемой экспериментально зависимости. Так как интеркомбинационные переходы в соответствии с правилом Лапорта запрещены и снятие этого запрета возможно путем перемешивания волновых функций (МО) с различной мультиплетностью. Последнее тем значительней, чем меньше "ковалентность" связи "ион-тулия-атом галогенида".

Анализ полученных результатов позволяет сделать ряд выводов важных с практической точки зрения. Для получения максимально "синего" центра иона тулия в сульфиде цинка предпочтительней использовать в качестве легирующего компонента - фторид тулия, но оптимальное отклонение количеств атомов фтора к тулию в диапазоне от 1 до 2. Следует отметить, что именно для кластеров, отвечающих такому отношению атомов фтора и тулия -  $[TmS_3F]$  и  $[TmS_2F_2]$  отношение интенсивностей "синих" переходов к "красным" близко к наблюдаемому в работе [1] при исследовании люминесценции иона  $Tm^{3+}$  в сульфиде цинка.



Расчетные интенсивности ( $10^{-15}$  эрг/с) излучения

Таблица 4

Клас-тер	Рас-сто-яние	Переходы		$\sum_i I_i$	$I_j$
		$1D_2 \rightarrow 3H_5$	$1G_4 \rightarrow 3H_6$		
TmF <sub>3</sub> V <sub>S</sub>	1,5R	252,610	525,911	778,521	1,433
TmF <sub>3</sub> V <sub>S</sub>	1,0R	313,495	702,540	1016,035	1,480
TmF <sub>3</sub> V <sub>S</sub>	0,66R	7173,27	18517,0	25690,27	1,843
TmF <sub>3</sub> V <sub>S</sub>	0,5R	31503,2	102752	134255,2	1,914
TmF <sub>3</sub> S	1,5R	1896,41	4396,68	6293,09	1,488
TmF <sub>3</sub> S	1,0R	2271,47	4553,93	6825,4	1,533
TmF <sub>3</sub> S	0,66R	3727,35	10212,7	13940,05	1,892
TmF <sub>3</sub> S	0,5R	33100,9	103495	136595,9	1,849
TmF <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1,5R	1300,32	5596,55	6896,87	2,008
TmF <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1,0R	1417,52	6041,63	7459,15	1,921
TmF <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	0,66R	3119,35	7887,08	11006,43	1,812
TmF <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	0,5R	16173,6	46763,6	62937,2	1,492

иона  $Tm^{3+}$  в сульфиде цинка

Таблица 4

Переходы					$\sum I_j$
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	$^1G_4 \rightarrow ^3H_4$	$^1D_2 \rightarrow ^3F_2$	$^1D_2 \rightarrow ^3F_3$	$\sum I_j$
108,917	213,999	88,636	101,196	30,5718	543,3738
143,192	258,243	113,090	131,340	40,5572	686,4222
3430,68	5951,12	2074,95	1414,44	1065,39	139336,58
13904,0	25817,4	12904,0	11668,4	5850,4	70144,24
1067,66	1659,24	680,089	570,224	253,303	4230,516
1137,52	1898,42	771,803	371,831	272,737	4452,311
1529,06	3022,84	1082,86	1072,88	661,965	7369,605
14917,1	27211,2	13818,9	12037,3	5900,20	73884,6
566,083	1102,34	851,798	714,650	199,612	3434,48
616,691	1159,24	859,088	730,216	518,478	3883,713
1414,28	2566,63	868,664	766,785	457,748	6074,748
8123,49	13524,0	8644,84	8346,48	3540,42	42179,23

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В результате данной работы предложен и апробирован метод МОЛКАО в приближении Рутана для моделирования интенсивностей люминесценции иона тулия в кристаллической решетке сульфида цинка для кластера  $TmSnX_4-H$ , где  $X=S, F, Cl, Br, Vs$ , а  $n$  меняется от 1 до 4.

Построены многоэлектронные МО для рассматриваемых кластеров, волновые функции которых использованы для расчета электро-дипольных переходов, обуславливающих наблюдаемые полосы люминесценции. При этом, предполагалось, что снятие запрета на интеркомбинационные переходы происходит за счет спин-орбитального взаимодействия состояний с разной мультиплетностью, но одинаковым полным квантовым числом.

Получены зависимости интенсивности "синих" и "красных" полос люминесценции от симметрии, состава и геометрии кластера. Показано, что наиболее "синим" свечением обладает кластер наименьшей симметрии, имеющих в своем составе один или два атома фтора.

Дальнейшее совершенствование метода невозможно без получения самосогласованных расчетов гамильтониана и учета релятивистских эффектов.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Guo Ch-x, Ellis D.E. Energy levels luminescence and electronic structure of  $\text{ZnS: Tm}^{3+}$ . - J. Luminescence. 33, 1985, p. 345-367.
2. Свиридов А.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. - М., 1977, 328 с.
3. Ставрев К., Кынев К. Влияние второй координационной сферы на энергии электронных переходов в  $\text{ZnS:Mn}$ . - Monatshefte für Chemie, 1984, B. 115, No.12, S.1393-1395.
4. Ellis D.E., Benish C.A., Byron E. Molecular cluster studies of binary alloys. - Phys. Rev., 1977, v.16, No.8, pp. 3308-3319.
5. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. - Л., 1986, с.228
6. Racah G.L. (L+1) - correction in the spectra of the iron group. - Phys. Rev., 1952, v. 85, No.2, pp.381-382.

## ON LUMINESCENCE OF A THULIUM ION IN ZINC SULPHIDE

V. Rodionov, M. Rahlin, A. Zolotovskii

### Summary

The parameters of the luminescence of a thulium ion in zinc sulfide are theoretically calculated as an example of a modified quantum-chemical method for calculating intensities of luminescence bands of a cluster including a thulium ion as a function of the structure, symmetry and geometry of the cluster.

## ПОЛУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ХИМИЧЕСКИМ ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.П. Васильченко, М.Я. Рахлин,  
В.Е. Родионов, Т.Г. Соколова

Описывается метод получения химическим путем диэлектрических пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и описаны их диэлектрические свойства. Показано, что диэлектрическая постоянная пленок равна 8, а электропроводность определяется эмиссией из электродов. Определена концентрация глубоких доноров и сечение их ионизации горячими электронами.

Разработка качественных диэлектрических пленок для МДП структур на основе арсенида галлия представляется актуальной задачей в связи с расширением области применения этих структур [1]. Выращивание собственного оксида на GaAs структурах анодным оксидированием вносит значительные изменения в фазовый состав приповерхностной области материала [2]. Настоящая работа посвящена исследованию электрических свойств оксида галлия, полученного путем химического парофазного осаждения.

Тонкие пленки  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  получали с использованием в качестве исходных пленкообразующих соединений ацетилацетоната галлия [3]. В качестве подложки размером 2,5х2 см использовали ситалл и стекло, покрытое окисью олова. Скорость доставки вещества инертным газом к подложке составляла 2,5 мг/мин, что обеспечивало при температуре подложки 300 - 310 °C скорость роста 500 Å/мин. Толщина пленки определялась интерферометрическим методом на микроинтерферометре МИИ-4. Исследовались пленки толщиной 0,5 мкм.

Рентгенофазовый анализ осажденных пленок проведен дебаевским методом на установке ДРОН-0,2 в излучении  $\text{Cu-K}_\alpha$ . Пленки обладали ромбоэдрической структурой с  $a=5,29$  Å (структурный тип корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [4].

Для исследования электрических свойств пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

использовался напыленный электрод из Al площадью  $0,16 \text{ см}^2$ . Вторым электродом, как уже отмечалось, служила проводящая пленка  $\text{SnO}_2$ , нанесенная на стеклянную подложку. Для исключения поляризационных эффектов к образцам прикладывалось напряжение в виде прямоугольных знакопеременных импульсов длительностью 40-80 мкс и с периодом следования от 1 до 10 мс.

Для оценки электропроводности измерялась величина заряда, прошедшего через пленку  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , за время импульса (отдельно для положительного и отрицательного), для чего последовательно с образцом включался интегрирующий конденсатор с емкостью на три порядка большей емкости образца. Амплитуда фронта импульса характеризует емкость образца, а величина остаточного напряжения после окончания импульса - величину прошедшего заряда.

Измерения показали, что диэлектрическая постоянная ( $\epsilon$ ) пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  оказалась равной 8, а электропроводность полностью определяется эмиссией носителей из электродов.

Поскольку использовались различные электроды ( $\text{SnO}_2$  и Al), вольт-зарядовая характеристика (ВЗХ) (при постоянной длительности импульса это эквивалентно вольт-

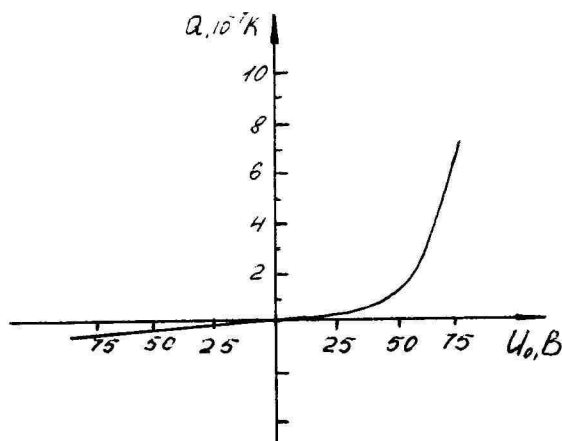


Рис.1. Вольт-зарядовая характеристика пленочной структуры Al- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$ .

амперной характеристике (ВАХ)) оказалась несимметричной (см. рис.1), т.е. система  $\text{Al-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  обладает ярко выраженными диодными свойствами.

На рис.2 представлена прямая ветвь ВЗХ структуры в двойных логарифмических координатах. Видно, что в слабых полях она линейна, а в сильных переходит в квадратную зависимость от напряжения. Это характерно для токов, ограниченных объемным зарядом [5].

Особый интерес представляет участок крутого роста ВЗХ. Обычно его связывают с заполнением ловушек. Однако, в нашем случае, естественно предположить обратный механизм-ионизацию глубоких доноров и создание объемного положительного заряда. Это подтверждается гистерезисом ВЗХ(ВАХ) (см. рис.3). Действительно, ВЗХ, снятая при повышении напряжения (кривая 1), сдвинута относительно той же характеристики, снятой при понижении напряжения (кривая 2) на постоянную величину по оси напряжений. Переход кривой 1 к кривой 2 контролируется потоком носителей, а не полем.

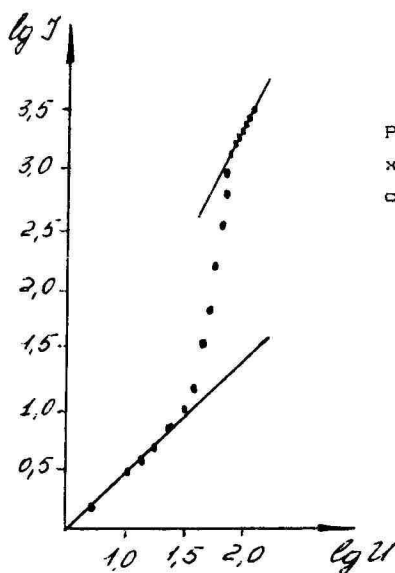


Рис.2. Вольт-амперная характеристика пленочной структуры  $\text{Al-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ .



Действительно, если при повышении напряжения остановить его рост в какой-либо точке, ток сам по себе возрастает и перейдет на кривую 2 (стрелки на рис.3).

Кинетика перехода представляет собой экспоненту с постоянной времени, зависящей от величины приложенного напряжения (например, при 60В она составляла 12 сек.).

Образовавшийся положительный объемный заряд повышает напряженность электрического поля у катода и способствует увеличению тока эмиссии. Предположив его равномерное распределение в объеме, можно оценить концентрацию глубоких доноров. Простейший расчет показывает, что при сдвиге ВЗХ на 7,5В (см. рис.3) объемный заряд, выраженный в элементарных зарядах, должен составлять  $2,7 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

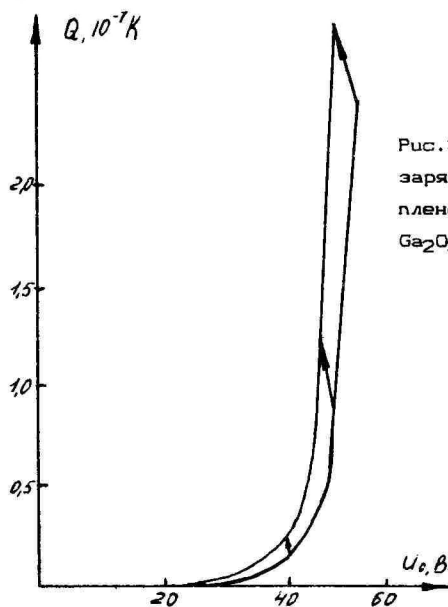


Рис.3. Гистерезис вольт-зарядовой характеристики пленочной структуры  $\text{Al-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ .

Из исследования кинетики установления объемного заряда можно оценить сечение для ионизации. Действительно, в первом приближении, концентрация ионизированных центров будет изменяться по закону

$$N = N_0[1 - \exp(-\sigma \alpha Q/eS)],$$

где

$N$  - концентрация ионизированных центров,

$N_0$  - общее количество центров,

$\sigma$  - сечение для ионизации,

$\alpha$  - квантовый выход ионизации,

$e$  - заряд электрона,

$S$  - площадь образца.

В нашем конкретном случае  $\alpha = 1$  т.к. оно заметно отличалось бы от 1, если сечение для ионизации было бы значительно больше  $1/N_0 l$ , где  $l$  - толщина образца ( $0,5 \cdot 10^{-4}$  см), т.е., если бы  $\sigma \gg 10^{-12}$  см<sup>2</sup>, что нереально.

Учитывая значение постоянной времени  $\sim 12$  сек, величину заряда, проходящего за один импульс, амплитудой  $60\text{В}$   $-2,7 \cdot 10^{-7}$  Кл, частоту следования импульсов  $\sim 100$  Гц и площадь образца  $0,16$  см<sup>2</sup>, получим значение сечения для ионизации  $\sigma = 8 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, что типично для нейтральных центров.

Можно предположить, что несимметричность ВЗХ(ВАХ) может быть значительно усилена за счет подбора инжектирующих электродов с резко различающимися работами выхода.

Выводы:

1. Получены поликристаллические пленки оксида галлия химическим пиролитическим методом.

2. Диэлектрическая постоянная пленок  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  равна 8, а электропроводность полностью определяется эмиссией носителей из электродов.

3. Концентрация глубоких доноров составляет величину порядка  $2,7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, а сечение ионизации этих центров  $\sim 8 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>.

4. Вольт-зарядовые характеристики  $u$  (ВАХ) в системе  $\text{Al-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  обладают ярко выраженными выпрямляющими свойствами.

## Литература

1. Mack J. Making tracks in modern markets. - Mater. Edge, 1987, No.2, pp.43-50.
2. Allen R.E., Dou J.D. Theory of GaAs-oxide interface states. - Solid state commun., 1983, v. 45, No.4, pp.379-381.
3. Prakash H. Thin film studies of oxide by the organometallic CVD technique. - Progr. Crystal Growth, 1983, v. 64, pp.371-391.
4. Муркин Л.Н. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961, с. 863.
5. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973.

## DEPOSITION OF DIELECTRIC LAYERS OF $\text{Ga}_2\text{O}_3$ BY CHEMICAL METHOD, AND THEIR ELECTRICAL PROPERTIES

V.Vasilchenko, M.Rahlin, V.Rodionov, T.Sokolova

### Summary

The deposition of dielectric layers of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  using chemical method is discussed and their main electrical properties are described: the dielectric constant  $\epsilon = 8$ , the concentration of deep donor centers  $= 2.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , and the cross-section for ionization by hot electrons  $= 8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ .

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВНЕЗАПНЫХ ОТКАЗОВ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО  
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ИНДИКАТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОБОЯ ЕГО СТРУКТУРЫ

А.И. Вольневич, В.В. Новиков,  
В.Е. Родионов, Ю.С. Тимошенко

В работе предложена вероятностная модель распространяющегося пробоя структуры тонкопленочного электролюминесцентного индикатора (ТЭИ) на основе решения нестационарного уравнения теплопроводности со статистической обработкой совокупности реализаций. Рассмотрена связь между распространяющимися пробоями и внезапными отказами ТЭИ. Подробно описана процедура реализации модельного эксперимента. Предлагается данную модель взять в основу разработки экспертного метода прогнозирования надежности ТЭИ.

Внезапным отказом тонкопленочного электролюминесцентного индикатора (ТЭИ) является мгновенное уменьшение количества светящихся элементов отображения в результате распространяющегося пробоя его структуры, когда такое распространение соизмеримо с шириной электродов и приводит к их отсечению [1]. Отказы данного типа проявляются на завершающем этапе изготовления ТЭИ (в процессе электротренировки и технологического прогона), а также при дальнейшей работе индикатора в устройстве, когда при выделении в канале пробоя запасенной энергии и испарении при этом электрода не происходит локализации места пробоя и соответствующего отключения этого канала от всей структуры. Применение технологических приемов, направленных на уменьшение электрически активных дефектов в структуре индикатора, не позволяет полностью устранить явление пробоя. Это означает, что существует вероятность внезапного отказа, которую необходимо оценить, выяснить

влияющие на нее факторы и на основании этого разработать метод прогнозирования отказов, а также предложить способы их устранения.

Экспериментальное изучение пробоев структуры ТЭИ и связанных с ними внезапных отказов затруднено рядом причин, основной из которых является необходимость получения статистически достоверного результата, учитывая их вероятностный характер, что требует проведения большого количества экспериментов на однотипных структурах. Дополнительными трудностями связаны с необходимостью обеспечения одинаковых условий эксперимента, а обработка его результатов (визуализация пробоев, определение их средних линейных размеров и распределения этих размеров) требует больших затрат, что особенно ощутимо, когда необходимо определить влияние условий эксперимента на вероятность внезапного отказа и невозможно реализовать в условиях серийного выпуска. Поэтому представляется целесообразным смоделировать пробой структуры ТЭИ и, статистически обрабатывая совокупность реализаций, изучить влияние условий эксперимента на вероятность внезапного отказа. После этого, сравнивая непосредственный эксперимент с модельным при фиксированных условиях, модель уточняется, что позволит ее в дальнейшем использовать для оценки вероятности внезапного отказа и применять как экспертный метод прогнозирования таких отказов ТЭИ при различных режимах возбуждения и внешних условиях.

Экспериментально установленные зависимости соотношения количества локальных и распространившихся пробоев, распределение их линейных размеров дают основания для использования модели, согласно которой распространяющийся пробой представляет собой совокупность локальных пробоев (рис. 1), каждый из которых происходит с некоторой вероятностью при последующих тактах возбуждающего напряжения, при этом первый из них произошел в электрически слабом месте. При этом учитывается температурная зависимость пробивного напряжения, симметричность распространения тепла от канала пробоя, суммирование температурных полей от всех локальных пробоев и выделение при

пробое структуры ТЭИ запасенной в ней энергии  $Q$ .

Уравнение теплопроводности при произошедшем пробое имеет следующий вид:

$$\alpha T + c \frac{\partial T}{\partial t} - k \Delta T = Q, \quad (1)$$

где  $T$  - температура в месте пробоя;

$\alpha$  - коэффициент теплоотдачи;

$k$  - теплопроводность;

$c$  - теплоемкость;

$\rho$  - плотность.

Решение уравнения (1) представим в виде:

$$T = \frac{e^{-\frac{ax^2+by^2}{t} - bt}}{t}. \quad (2)$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$  определяются при условии  $Q=0$ :

$$a = c\rho/4k, \quad b = \alpha/c\rho.$$

Решение можно записать в виде:

$$T = A \frac{e^{-\frac{c\rho r^2}{4k}t - \frac{\alpha}{c\rho}t}}{t}, \quad (3)$$

где  $r^2 = x^2 + y^2$  - расстояние от места пробоя.

Коэффициент  $A$  определяется при условии отсутствия теплоотвода ( $\alpha=0$ ). В этом случае можно записать:

$$Q = \int_S c\rho T dS = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} c\rho A \frac{e^{-\frac{c\rho r^2}{4k}t}}{t} r dr d\varphi. \quad (4)$$

Откуда  $A = Q/(4\pi k)$ .

Таким образом, решение уравнения (1) имеет вид:

$$T = \frac{Q}{4\pi k} \frac{e^{-\frac{c\rho r^2}{4k}t - \frac{\alpha}{c\rho}t}}{t}. \quad (5)$$

При наличии произвольного количества пробоев в

рассматриваемой области с учетом их вероятностного характера, выражение для определения температуры в точке  $r$  и в момент времени  $t$  можно представить следующим образом:

$$T(r, t) = \frac{Q}{4\pi\kappa} \int_0^t \int_S e^{\frac{-\frac{c\rho}{4\kappa}(\vec{r}-\vec{r}')^2 - \frac{\alpha}{c\rho}(t-t')}{t-t'}} W(r', t') d^2r' dt' \quad (6)$$

где  $W(r', t')$  - вероятность появления пробоя в точках  $u$  в моменты времени  $t'$ .

Вероятность появления пробоя определяется температурной зависимостью пробивной напряженности электрического поля  $E_{np}(T)$  в структуре  $u$ , используя нормальное распределение, ее можно представить в виде:

$$W(r, t) = \frac{1}{\delta \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{E - E_{np}(T)}{\delta}} e^{-\frac{z^2}{2\delta^2}} dz = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[ 1 - \Phi\left(\frac{E_{np}(T) - E}{\sqrt{2}\delta}\right) \right] \quad (7)$$

Используя возможность приближенного представления интегральной функции нормального распределения, уравнение (7) запишем как

$$W(r, t) = C_K T(r, t) + D_K \quad (8)$$

$$\text{где } D_K = \frac{\delta e^{-\frac{E_{np}^2(T)}{2\delta^2}}}{\sqrt{2\pi} E_{np}(T)}, \quad C_K = -\frac{e^{-\frac{E_{np}^2(T)}{2\delta^2}}}{\sqrt{2\pi} \delta} \cdot \frac{\partial E_{np}(T)}{\partial T}.$$

Уравнение (6) представим в виде суммы с введением масштабов времени  $\Delta t$  и расстояния  $\Delta r$ :

$$T(r, t) = Q_K \sum_{t, r} \frac{e^{\frac{-A_K \frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_1')^2}{t_1 - t_1'} - B_K(t_1 - t_1')}{t_1 - t_1'}}}{t_1 - t_1'} (W(r_1', t_1')) \quad (9)$$

где  $A_k = \frac{c_p (\Delta r)^2}{4k \Delta t}$  ;  $B_k = \frac{\alpha \Delta t}{c_p}$  ;  $\Theta_k = \frac{\theta \Delta r^2}{4\pi k}$  .

Каждая конкретная реализация эксперимента задается набором параметров  $A_k$ ,  $B_k$ ,  $\Theta_k$ ,  $C_k$ ,  $D_k$  и моделируется с использованием следующей процедуры. Поле эксперимента задается произвольной матрицей (например, размером 24x24). Центральная точка (12,12) считается изначально пробитой. С момента пробоя центральной точки начинается отсчет абсолютного времени эксперимента  $t$ . Для этого же пробоя, начиная со следующего такта начинается отсчет

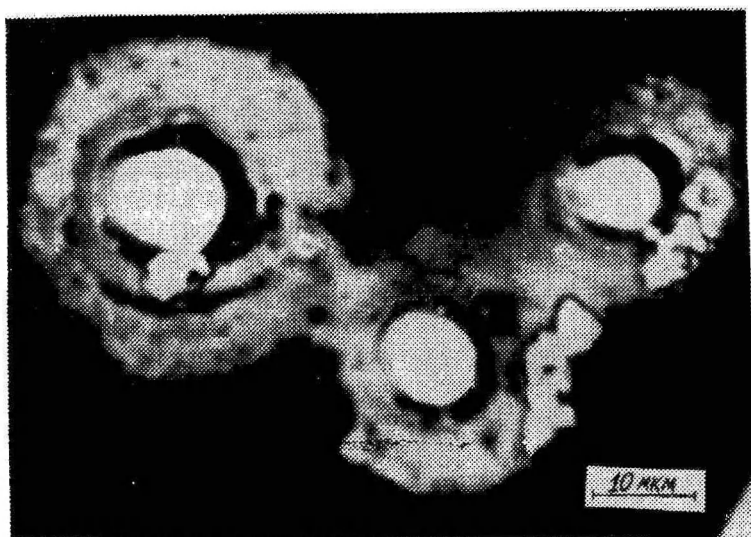


Рис. 1. Распространяющийся пробой структуры ТЗИ, состоящий из трех локальных пробоев.

относительного времени  $t/\tau$ . В каждой точке матрицы после первого пробоя определяется температурное поле согласно формуле (9), затем вычисляется вероятность пробоя  $W$  в этих точках согласно выражения (8). После этого генерируется случайное число  $W_1$ , которое сравнивается с вероятностями  $W$ . При условии  $W < W_1$  данная точка устанавли-



ливаются в список потенциальных кандидатов на пробои при следующем такте. Из данного списка случайным образом выбирается одна точка действительного пробоя, для которого производится приращение абсолютного времени  $t'$ . После этого цикл расчета повторяется. В случае, если в данном цикле пробой не произошел, производится приращение абсолютного и относительного времени эксперимента и цикл также повторяется.

Таким образом, в результате предложенной процедуры получаем не только тип пробоя при конкретных заданных параметрах (локальный или распространившийся), но и его внешний вид и размерные характеристики. Для получения статистически достоверного результата по совокупности реализаций необходимо произвести серию экспериментов при данных параметрах, объем которой задается заранее и определяет необходимую точность прогноза. По накопленным данным строится зависимость:

$$W_i = \frac{1}{N} \sum_i (x_i, y_i),$$

где  $N$  - общее число пробоев во всех точках; каждый член суммы - число пробоев в каждой точке поля эксперимента. После этого определяется средний размер распространившегося пробоя и его дисперсия:

$$\langle r \rangle = \sum_i r_i W_i ; \delta = (r - \langle r \rangle)^2$$

Для прогноза внезапного отказа необходимо сравнить размер электрода ТЭИ с величиной  $\langle r \rangle$ .

Физический смысл вводимых параметров следующий:

$A_K$  - определяет пространственное распределение выделяемого тепла;

$B_K$  - определяет теплоотвод от структуры ТЭИ;

$C_K$  - определяет чувствительность вероятности пробоя к температуре;

$D_K$  - определяет вероятность пробоя при заданной температуре окружающей среды до произошедшего пробоя.

Для коэффициента  $Q_K$  можно записать (2):

$$Q_K = \frac{kC(U - U_{ост})^2 (\Delta r)^2}{2C},$$

где  $U$  - амплитуда приложенного напряжения;  
 $U_{ост}$  - амплитуда остаточного напряжения;  
 $C$  - емкость подключенной структуры ТЭИ.

В случае периодического возбуждения структуры ТЭИ импульсами напряжения масштаб  $\Delta t$  равен периоду, а  $\Delta r$  - среднему размеру локального пробоя после воздействия одиночного импульса.

Поскольку величина  $Q_K$  зависит от приложенного напряжения, при прогнозировании внезапных отказов необходимо учитывать имеющуюся плотность электрически активных дефектов при различных уровнях пробивного напряжения (спектр пробоев [3]). Плотность дефектов учитывается также при установлении размера экспериментального поля. В этом случае величина  $\langle r \rangle$  сравнивается с размером экспериментального поля.

Таким образом, предложенный метод позволяет оценить вероятность внезапных отказов произвольных ТЭИ в зависимости от условий возбуждения и эксплуатации и, соответственно, выбрать необходимые режимы электротренировки и технологического прогона, что позволит повысить процент выхода годных. При работе ТЭИ в устройстве отображения информации с известным режимом возбуждения прогнозируется вероятность внезапного отказа и оценивается надежность таких устройств. Применяемая модель и процедура ее реализации может быть использована для прогнозирования внезапных отказов различных структур, в которых наблюдается явление пробоя.

## Литература

1. Новиков В.В., Тимошенко Ю.С. Катастрофические отказы тонкопленочных электролюминесцентных индикаторов. - Тезисы доклада на расширенном заседании Секции электролюминесценции Научного совета по люминесценции АН СССР, Вильнюс, 1989, с. 92.
2. Воробьев Г.А., Мухачев В.А. Пробой тонких диэлектрических пленок. М., 1977, 72 с.
3. Васильченко В.П., Родионов В.Е., Тимошенко Ю.С. Метод контроля качества тонкопленочных электролюминесцентных экранов. - Техника средств связи. Сер. РИТ, 1988, в.4, с. 65-70.

## PREDICTION OF UNEXPECTED FAILURES IN THIN FILM ELECTROLUMINESCENT DISPLAY BY MEANS OF THE STRUCTURE BREAKDOWN MODELING

A.I. Volnievich, V.V. Novikov, V.Ye. Rodionov,  
Yu.S. Timoshenko

## Summary

A probabilistic model for the spreading breakdown in the thin film electroluminescent display (TFED) is proposed, based on the solution of the unstationary heat-conductivity equation with the stationary processing of the realizations set. The spreading breakdown is considered in connection with the unexpected failures. The procedures of the model experiment realization are described in detail. The considered model is recommended for the basis for the development of the reliability prediction expert method.